JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND NEUNUNDVIERZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

37634

BAND 41. – 42

LEIPZIG, 1890.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des einundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(30. December 1889.)

Seite

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XLVII. K. Elbs: Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Anthracens und Anthrachinons 1

XLVIII. Ad. Claus u. M. Posselt: Ueber o-Oxychinolinanasulfonsäure 32

XLIX. Ad. Claus u. G. Pollitz: Ueber α-Bromchinolin 41

L. Ad. Claus u. W. Ruppel: Ueber Di-β-naphtylenketonoxyd 48

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

53. S. Reformatzky: Ueber das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol 54

P. W. Abenius: Ueber einige Piazinabkömmlinge. (Schluss) 79

Fr. Kehrmann u. W. Tiesler: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Paradioxy-p-chinone . . 87

C. J. Lintner u. F. Eckhardt: Studien über Diastase . . 91

Drittes Heft.

(22. Januar 1890.)

Seite

P. Hebenstreit: Untersuchungen über Sulfonsäurecyamide . 97

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LI. K. Elbs: Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Anthracens und Anthrachinons. (Schluss) 121

LII. Ad. Claus u. O. Welzel: Ueber die Sulfonsäuren des normalen Propylbenzols 152

LIII. Ad. Claus u. M. Posselt: Ueber p-Oxychinolin-Sulfonsäure 158

Viertes, fünftes und sechstes Heft.

(26. Februar 1890.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

I. A. Hempel: Ueber Alkyl-o-phenylendiamine und daraus hervorgehende Verbindungen 161

R. Leuckart: Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane (herausgegeben von K. Buchka) . . 179

A. Gorboff u. A. Kessler: Ueber die Einwirkung von Jodoform, Methylenjodid und Jod auf Natriumisobutylat . . 224

C. W. Blomstrand: Der Monazit vom Ural 266

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

54. S. Reformatzky: Erstes Oxyd des vierwerthigen Alkohols aus Diallyl 277

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LIV. Ad. Claus: Ueber Dichlor-α-naphtochinondichlorid 285

LV. C. Willgerodt: Zur Kenntniss der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen 291

Siebentes Heft.

(12. März 1890.)

Seite

R. Leuckart: Ueber einige Synthesen mittelst Phenylcyanat 301

R. Leuckart: Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone (herausgegeben von K. Buchka) 330

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LVI. A. Edinger: Zur Kenntniss des Pyridins und seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin und den Alkaloïden 341

J. Hirschwald: Ueber das Verhalten der Kieselsäure und ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase 360

H. Dehoff: Ueber Nitro- und Chlorderivate des β-Methyl-δ-oxychinazolins. (Vorläufige Mittheilung) 368

Achtes Heft.

(27. März 1890.)

Adelb. Rössing: Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren und Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogieen (aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig) 369

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

LVII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat 396

R. Schneider: Ueber künstlichen Silberwismuthglanz . . . 414

Iw. Ossipoff: Ueber die Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren 424

Neuntes und zehntes Heft.

(3. Mai 1890.)

S. M. Jörgensen: Zur Constitution der Kobaltbasen . . . 429

Derselbe: Ueber Metalldiaminverbindungen 440

Seite

R. Otto u. G. Holst: Zur Kenntniss des α-Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure 460

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LVIII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat (Fortsetzung) 483

LIX. C. Willgerodt u. Schiff: Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms, Chlorisobuttersäuretrichlorids und des Acetonchloroformäthers 515

LX. C. Willgerodt: Beitrag zur Kenntniss der Stereochemie der Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe 526

Elftes Heft.

(16. Mai 1890.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

55. Alex. Reformatzky: Untersuchung der Leinölsäure 529

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXI. Ad. Claus u. Burstert: Ueber die Chlorirungsprodukte des Metaxylols 552

LXII. C. Willgerodt: Methode zur Darstellung von Azohydrazinen und Polyazoverbindungen. (Vorläufige Mittheilung) 563

P. Jannasch: Ueber eine neue Methode der Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden 566

F. Stohmann: Zur Abwehr 574

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XLVII. Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Anthracens und Anthrachinons;

von

Karl Elbs.

Als Wege zur Gewinnung der im Folgenden beschriebenen Homologen des Anthracens und Anthrachinons dienten zwei synthetische Bildungsweisen: die eine geht aus von den Homologen des Benzophenons, welche eine Methylgruppe in Orthostellung zum Carbonyl besitzen und führt durch Wasserabspaltung aus diesen Ketonen zu Anthracenen, die andere verwendet als Ausgangsmaterial Homologe der Benzoyl-o-benzoësäure und erzeugt aus diesen durch Entziehung eines Moleküls Wasser Anthrachinone. Die zweite Methode ist in weit grösserem Umfange verwendbar als die erste und giebt auch meistens bessere Ausbeute. Dem früher[1]) angegebenen Verfahren zur Condensation von Ketonen ist hinzuzufügen dass in vielen Fällen 6—10stündiges Erhitzen auf den Siedepunkt hinreicht, um die Anthracenbildung zu bewerkstelligen und dass man in solchen Fällen am besten unmittelbar das Rohprodukt destillirt, wobei Farbstoffe und Schmieren zurückbleiben und nur Anthracen und unverändertes Keton übergehen, die durch einmalige Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln (Alkohol, Benzol, Petroläther) getrennt werden.

Bei der Darstellung von Anthrachinonen aus o-Benzoylbenzoësäuren hat die Erfahrung gezeigt, dass es zweckmässiger ist, diese Säuren in reinem Zustande zu verwenden, als in Form

[1]) Elbs, Dies. Jour. [2] **33**, 187. Ueber die Gewinnung aromatischer Ketone siehe: Elbs, Das. **33**, 181; **35**, 466.

ihrer allerdings bequemer zu erhaltenden basischen Aluminiumsalze, wie dies ursprünglich geschah.[1]) Eine genaue Vorschrift zur Gewinnung homologer o-Benzoylbenzoësäuren möge hier Platz finden: In einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben wird 1 Thl. Aluminiumchlorid mit $1^1/_2$—2 Thle. Schwefelkohlenstoff oder Petroläther übergossen und dann ein Gemisch aus möglichst fein vertheiltem[2]) Phtalsäureanhydrid (1 Thl.) und dem betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoff (1 Mol. auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid) auf einmal eingetragen; gewöhnlich beginnt die Reaction unter starker Salzsäureentwicklung sogleich; wenn nicht, so erwärmt man etwas, unterbricht aber die Erwärmung sofort nach Eintritt der Reaction; lässt dieselbe nach, so erhält man das Gemisch auf dem Wasserbade so lange im Sieden, bis die Salzsäureentwicklung nur noch gering ist, was in der Regel 6—12 Stunden erfordert; zu der erkalteten Reactionsmasse wird allmählich unter stetigem Umschütteln in kleinen Portionen Wasser zugegeben; wirkt dasselbe nicht mehr merklich ein, so giesst man durch den Kühler rohe Salzsäure und erwärmt bis zum Sieden. Nun wird der heisse Kolbeninhalt in eine tubulirte Retorte umgefüllt und Dampf eingeleitet; Schwefelkohlenstoff, resp. Petroläther und unangegriffener Kohlenwasserstoff destilliren über, die Thonerde geht in Lösung, ebenso das noch vorhandene Phtalsäureanhydrid in Form von Phtalsäure, während die Benzoylbenzoësäure als dickes, schweres Oel am Boden sich ansammelt; man giesst die Lösung ab, wäscht die rückständige rohe Säure mehrmals mit heissem Wasser und reinigt sie in den meisten Fällen am besten nach dem Vorgange von F. Meyer[3]) durch Ueberführung in die gut krystalli-

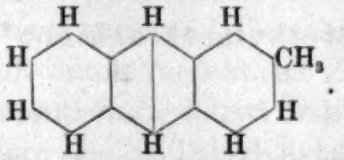
[1]) Elbs, Dies. Journ. [2] **33**, 319.

[2]) Die feine Vertheilung erreicht man am bequemsten, wenn man das Anhydrid mit dem Kohlenwasserstoffe so lange erhitzt, bis es gelöst ist und dann entweder — bei flüssigen Kohlenwasserstoffen die Lösung bis zum Erkalten tüchtig schüttelt — oder — bei festen Kohlenwasserstoffen auf ein kaltes Blech ausgiesst und die erstarrte Masse grob pulvert.

[3]) F. Meyer, Ber. **15**, 636. Ausführliche Angaben in der Dissertation, für deren Uebermiftelung ich an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Gräbe und Hrn. Dr. Franz Meyer meinen besten Dank ausspreche. „Ueber Toluylbenzoësäure und ihre Homologen, Inauguraldissertation von F. Meyer, Genf."

sirenden Ammoniumsalze oder seltener durch Umkrystallisiren aus Benzol, Eisessig oder Alkohol. Die Ausbeuten werden erhöht durch Verwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an Kohlenwasserstoff; wo diese Substanzen bequem in Masse erhältlich sind, wie dies bei Toluol und Naphtalin zutrifft, nimmt man davon das 2—3 fache der berechneten Menge und giebt nur soviel Schwefelkohlenstoff oder Petroläther hinzu, wie nöthig ist, um die Rolle als zuverlässiger Temperaturregulator zu spielen.

β-Methylanthracen:



Man erhält diesen Kohlenwasserstoff in 10%—20% der theoretischen Ausbeute, wenn man p-Xylylphenylketon

$$\underset{(1.4)}{(CH_3)_2}C_6H_3 . \underset{(2)}{CO} . C_6H_5$$

12 Stunden im Sieden erhält, dann destillirt und das gelbliche, rasch erstarrende Destillat mit Alkohol zu einem dünnen Brei anreibt, absaugt und mit Alkohol nachwäscht; das Filtrat enthält hauptsächlich unverändertes Keton, was wiederum zu einer Condensation verwendbar ist; der Filterrückstand liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol oder Aceton und Alkohol β-Methylanthracen vom Schmelzp. 199°—200°.[1])

Vom m-Xylylphenylketon $\underset{(1.3)}{(CH_3)_2}C_6H_3 . \underset{(4)}{CO} . C_6H_5$ war seiner Structur nach zu erwarten, dass es ebenso wie das p-Xylylphenylketon in β-Methylanthracen beim Kochen übergehen werde; allein die Wasserabspaltung ist sehr geringfügig, und es entsteht kein β-Methylanthracen, sondern nur Spuren von β-Methylanthrachinon; eigenthümlicherweise condensirt sich dagegen das m-Xylylphenylcarbinol $\underset{1.3)}{(CH_3)_2}C_6H_3 . \underset{(4)}{CH(OH)} . C_6H_5$ fast ebenso leicht wie das p-Xylylphenylketon; die Umsetzung muss nach der Gleichung erfolgen:

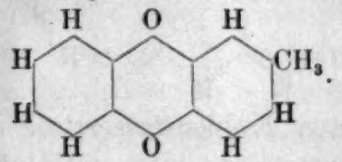
$$(CH_3)_2C_6H_3 . CH(OH) . C_6H_5 = CH_3 . C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4 + H_2O + H_2;$$

[1]) Elbs, Larsen, Ber. 17, 2848; Elbs, dies. Journ. [2] 35, 474.

der Wasserstoff entwickelt sich nicht gasförmig, sondern vermittelt Reductionen in der heissen Masse; das wahrscheinlichste Reductionsprodukt, das m-Xylylphenylmethan, konnte übrigens aus dem Gemische nicht isolirt werden. Zur praktischen Gewinnung des β-Methylanthracens ist die eben erwähnte Bildungsweise nicht geeignet.

Am vortheilhaftesten wird das β-Methylanthracen dargestellt durch Reduktion des β-Methylanthrachinons (aus p-Toluyl-o-benzoësäure) nach dem von v. Perger[1]) angegeben Verfahren.

β-Methylanthrachinon[2]):



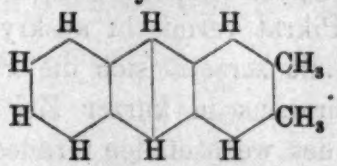
Um p-Toluyl-o-benzoësäure $C_6H_4\begin{cases}\overset{(1)}{CO}.C_6H_4.\overset{(4)}{CH_3}\\ \underset{(2)}{COOH}\end{cases}$ in β-Methylanthrachinon überzuführen, trägt man die annähernd reine, zuerst geschmolzene und dann gepulverte Säure in die 7—8 fache Menge concentrirte Schwefelsäure ein und erwärmt unter ständigem Umrühren, bis nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde die Temperatur 120°—125° erreicht hat; auf diesem Wärmegrad wird die klare, tief braunrothe Lösung $^1/_2$ bis 1 Stunde erhalten und dann nach dem Erkalten in viel Wasser eingegossen. Durch die Flüssigkeit wird zur Erzielung besserer Filtrirbarkeit einige Zeit Dampf geleitet, dann filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat trüb abzulaufen beginnt, (diese Erscheinung zeigt sich bei allen im Folgenden beschriebenen Anthrachinonen und ist ein Kennzeichen, dass nahezu alle Schwefelsäure aus dem Niederschlage ausgewaschen ist) hierauf noch etwas verdünntes Ammoniak aufgegossen und dann der Niederschlag getrocknet; das Rohanthrachinon — ein gelblichgrünes Pulver — wird in 70%—80% der berechneten Menge erhalten und liefert

[1]) v. Perger, dies. Jour. [2] **23**, 146.
[2]) Elbs, das. **33**, 319. Gresly, Ann. Chem. **234**, 239.

etwa 80%—90% reines krystallisirtes β-Methylanthrachinon (Schmelzp. 176°—177°), wenn man es in siedendem Xylol löst, filtrirt, dem heissen Filtrat Alkohol zusetzt und erkalten lässt. Handelt es sich nur um kleine Mengen, so kommt man hier wie bei den übrigen Anthrachinonen am raschesten zum Ziele durch Sublimation des Rohproduktes.

Für die Darstellung der p-Toluyl-o-benzoësäure ist eine Temperatur von 60°—70° am vortheilhaftesten; man versetzt darum die Reactionsmasse mit Petroläther vom Siedepunkte 60°—70°; das Ammoniumsalz der Säure ist so leicht löslich, dass es unbrauchbar ist zu deren Reinigung; man kocht darum die Rohsäure mit einem geringen Ueberschusse verdünnter Sodalösung, filtrirt, fällt durch vorsichtigen Zusatz von schwacher Salzsäure zuerst etwas Harz, filtrirt wieder und scheidet nun durch viel Salzsäure die p-Toluyl-o-benzoësäure ab; durch Umrühren unter schwacher Erwärmung klebt dieselbe zu dicken, graugelben Klumpen zusammen, welche mit Wasser gewaschen und in einer Schale einige Zeit auf 110°—120° erhitzt werden; nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bildet dann die Säure ein durchsichtiges, braunes, ziemlich sprödes Glas und ist in dieser Form ganz geeignet zur Condensation.

o-Dimethylanthracen[1]):



Durch Reduction des (2.3) Dimethylanthrachinons erhält man leicht das (2.3) Dimethylanthracen; 5 Grm. Chinon werden mit 30 Grm. Zinkstaub und 500 Ccm. wässerigem Ammoniak (gemischt aus gleichen Theilen concentr. Salmiakgeist und Wasser) so lange in schwachem Sieden erhalten, bis die rothe Flüssigkeit farblos geworden ist und auch beim Umschütteln sich nicht mehr röthet; dann wird filtrirt, der Filterrückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und im Dampfschrank getrocknet; durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol wird der trockenen Masse die organische Substanz entzogen; die filtrirte

[1]) Elbs, Eurich, Ber. 20, 1363.

alkoholische Lösung scheidet das Dimethylanthracen in gelben Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 246° liegt; durch Sublimation erhält man farblose, blaugrün fluorescirende Blättchen, welche aber am Lichte sich bald wieder gelb färben und damit auch die Fluorescenz wieder verlieren.

Das o-Dimethylanthracen löst sich leicht in Benzol, ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Weingeist.

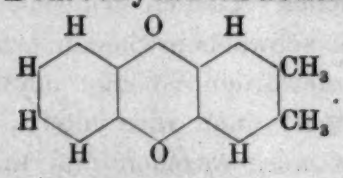
Nachstehend das Ergebniss einer Analyse.
Angewandte Substanz: 0,1292 Grm.

Gefunden:	Berechnet für $(CH_3)_2C_6H_2\langle\begin{smallmatrix}CH\\|\\CH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$:
0,4388 Grm. CO_2 = 0,1197 Grm. C = 92,6 % C	93,2 % C
0,0814 Grm H_2O = 0,0090 Grm H = 6,9 % H	6,8 „ H.

Eine warme Lösung von o-Dimethylanthracen in Benzol, versetzt mit einer gesättigten benzolischen Lösung von Pikrinsäure färbt sich sofort roth und scheidet bald lange, granatrothe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ab.

Mittelst einer alkoholischen Pikrinsäurelösung lässt sich das Pikrat nicht erhalten, da sogar seine Lösung in Benzol durch Zugabe von Alkohol zersetzt wird; es ist in Gegenwart von Alkohol nur dann beständig, wenn so viel Pikrinsäure vorhanden ist, dass dieselbe nicht ganz in Lösung gehalten wird, sondern mit dem Pikrat vermischt auskrystallisirt; auch beim Trocknen an der Luft zersetzt sich die Pikrinsäureverbindung des o-Dimethylanthracens in kurzer Zeit; der Schmelzpunkt schwankt in Folge des wechselnden Grades der Zersetzung von 108°—125° und reine Substanz zur Analyse konnte nicht gewonnen werden.

o-Dimethylanthrachinon:



1 Thl. o-Xyloyl-o-benzoësäure: $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\,.\,C_6H_3(CH_3)_2\ (3.4)\\(1)\\COOH\\(2)\end{smallmatrix}$

wird in 6 Thln. concentr. Schwefelsäure unter Erwärmung

gelöst; wenn die Temperatur auf 128° gestiegen ist, erhält man sie $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde möglichst auf diesem Punkte, lässt dann erkalten, giesst die schwarzbraune Lösung in eine Schale und stellt sie neben eine Schale mit Wasser unter eine Glasglocke; in dem Masse wie die Schwefelsäure verdünnter wird, krystallisirt das Chinon aus und hat sich nach 3—4 Tagen vollständig abgeschieden. Man filtrirt durch Glaswolle, wäscht die Krystallmasse zuerst mit Wasser, dann mit heisser, sehr verdünnter Ammoniaklösung, trocknet sie und krystallisirt sie entweder aus siedendem Xylol um oder sublimirt; die Ausbeute an reinem Chinon beträgt 55 %—65 % der berechneten Menge.

Das o-Dimethylanthrachinon erhält man durch Krystallisation aus Lösungen oder durch Sublimation in langen, gelben Nadeln, welche bei 183° schmelzen, in der Hitze in Xylol und Benzol und auch in Alkohol leicht sich lösen und mit Zinkstaub und wässerigem Alkali eine blutrothe Färbung geben.

Anbei die analytischen Belege:
Angewandte Substanz: I. 0,1144 Grm. II. 0,1173 Grm.

Gefunden:

I. 0,3398 Grm. CO_2 = 0,0927 Grm. C = 81,0 % C.
0,0527 Grm. H_2O = 0,0059 Grm. H = 5,1 % H.
II. 0,3492 Grm. CO_2 = 0,0952 Grm. C = 81,1 % C.
0,0543 Grm. H_2O = 0,0060 Grm. H = 5,1 % H.

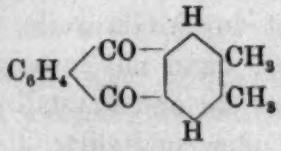
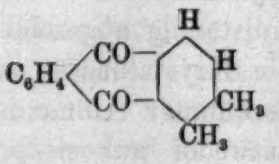
Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H_2(CH_3)_2$:

81,4 % C
5,1 „ H.

Anmerkung. Behufs Darstellung der o-Xyloyl-o-benzoësäure (zuerst dargestellt von F. Meyer, Ber. 15, 637) übergiesst man 100 Grm. $AlCl_3$ mit 100 Grm. Petroläther vom Siedep. 80°—85°, löst 100 Grm. $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O$ in 120 Grm. siedendem o-Xylol, versetzt mit 100 Grm. Petroläther unter tüchtigem Umschütteln und trägt den gleichmässigen Brei in den Kolben mit $AlCl_3$ ein; die weitere Behandlung wie in der Einleitung angegeben; das Ammoniumsalz der Säure krystallisirt nur aus stark ammoniakalischer Lösung gut; die ausgefällte Säure muss bei 120° bis 125° geschmolzen werden vor der Verarbeitung auf Chinon.

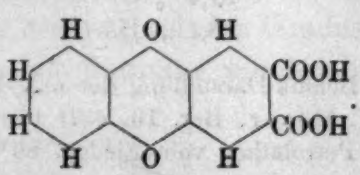
Die dem o-Dimethylanthrachinon, resp. Anthracen beigelegten Structurformeln bedürfen einer Begründung; F. Meyer

hat für die o-Xyloyl-o-benzoësäure nachgewiesen, dass sie die Constitution $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,C_6H_3(CH_3)_2 \\ COOH\end{cases}$ besitzt; durch Wasserabspaltung können daraus 2 o-Dimethylanthrachinone entstehen:

I.  und II. 

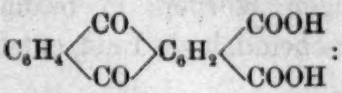
Formel I ist von vornherein die wahrscheinlichere, weil sie die Condensation unter Abtrennung eines H-Atomes in p-Stellung zu einer Seitenkette voraussetzt, wie dies bei allen ähnlichen Vorgängen, wenn ein solches vorhanden ist, geschieht; das der Formel II zufolge austretende H-Atom stände zu keiner Seitenkette in p-Stellung. Entscheidend für Formel I erscheint die Thatsache, dass das o-Dimethylanthrachinon mittelst Ammoniak und Zinkstaub glatt zu o-Dimethylanthracen reducirt wird; denn wie im Folgenden nachgewiesen werden wird, ist eine derartige Reduction nur mit solchen Anthrachinonen ausführbar, welche keine Methylgruppe in o-Stellung zu einem Carbonyl haben; andernfalls erhält man wasserstoffärmere Condensationsprodukte.

Anthrachinon-o-dicarbonsäure:



Als bestes Oxydationsmittel für o-Dimethylanthrachinon hat sich verdünnte Salpetersäure erwiesen: 3 Grm. Chinon werden mit 20—25 Ccm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 210°—220° erhitzt; das erkaltete Rohr enthält die Dicarbonsäure unmittelbar rein ausgeschieden in Form gelber Nadeln, die nur mit Wasser abgewaschen werden müssen; die Ausbeute ist quantitativ. Eine Verbrennung ergab:

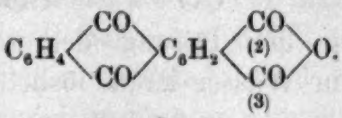
Angewandte Substanz: 0,1594 Grm. Gefunden:
0,3782 Grm. CO_2 = 0,1037 Grm. C = 65,1 % C.
0,0355 Grm. H_2O = 0,0039 Grm. H = 2,4 % H.

Berechnet für  :

64,9 % C
2,7 „ H.

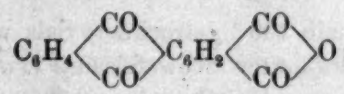
Anthrachinon-o-dicarbonsäure krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmp. 340°, ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in kaltem und sehr leicht löslich in heissem Alkohol; verdünnte Alkalien nehmen sie sofort auf. In hoher Temperatur sublimirt sie unter sehr geringer Verkohlung; das Sublimat besteht aber grösstentheils nicht aus unveränderter Säure, sondern aus

Anthrachinon-o-dicarbonsäureanhydrid:



Dasselbe lässt sich darstellen durch wiederholte Sublimation der Säure; es bildet gelbe, glänzende Blättchen, schmilzt bei 290°, ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und wird kaum von Ammoniak, jedoch sehr leicht von Natronlauge mit braunrother Farbe aufgenommen.

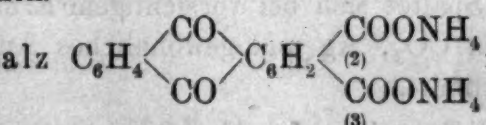
Bei einer Verbrennung wurden gefunden: Aus 0,1232 Grm. Substanz:
0,3102 Grm. CO_2 = 0,0846 Grm. C = 68,7 % C.
0,0255 Grm. H_2O = 0,0028 Grm. H = 2,3 % H.

Berechnet für  :

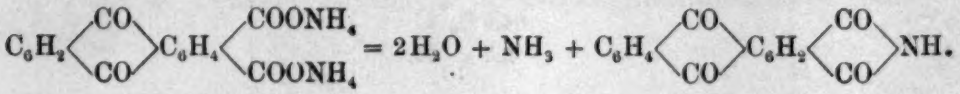
69,1 % C
2,2 „ H.

Salze der Anthrachinon-o-dicarbonsäure.

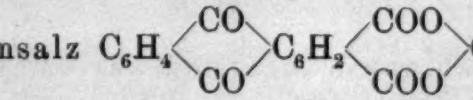
Es wurden nur neutrale Salze erhalten; die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen sehr schwer oder gar nicht löslich.

Ammoniumsalz  : wird erhalten durch Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak

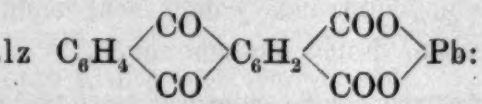
und Eindunsten auf dem Wasserbade, bis die rothe Lösung neutral reagirt; hierbei scheiden sich geringe Mengen eines stickstoffhaltigen Körpers in bräunlichen Flocken aus; derselbe ist wahrscheinlich ein Imid, entstanden nach der Gleichung:



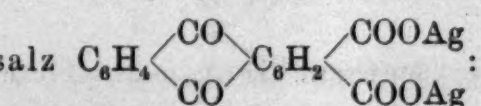
Man filtrirt von der unlöslichen Substanz ab und kann die klare Lösung zur Darstellung der übrigen Salze benutzen; dunstet man sie über Schwefelsäure ein, so bleibt das Ammoniumsalz als rother, unkrystallinischer Rückstand, der sich in kaltem Wasser wieder vollständig löst.

Calciumsalz  : Wird erhalten durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes mit $CaCl_2$; hellrother, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Das oberhalb 100° getrocknete Salz wurde mit Ammoniumoxalat in ammoniakalischer Lösung gekocht, filtrirt und der Filterrückstand stark geglüht; so wurden aus 0,3385 Grm. Substanz 0,0560 Grm. CaO = 0,0400 Grm. Ca = 11,8 % Ca erhalten, während sich 11,9 % Ca berechnen.

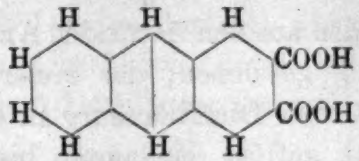
Bleisalz  : Entsteht durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat; hellrother, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag.

Das oberhalb 100° getrocknete Salz wurde mit einem Gemisch von Alkohol und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, abfiltrirt und das Bleisulfat gewogen, so erhielt man aus 0,3390 Grm. Salz 0,2040 Grm. $PbSO_4$ = 0,1391 Grm. Pb = 41,0 % Pb, während die Theorie 41,3 % Pb erfordert.

Silbersalz  : Gewonnen durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat; blassrother Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak. Spaltet sich bei vorsichtigem Erhitzen fast ohne Verkohlung in CO_2, Ag und gewöhnliches Anthrachinon, welches heraussublimirt.

0,2087 Grm. des Salzes hinterliessen beim Abglühen 0,0892 Grm. Ag = 42,5 % Ag; die Formel verlangt 42,4 % Ag.

Anthracen-o-dicarbonsäure:

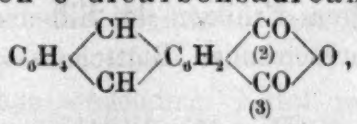


Anthrachinon-o-dicarbonsäure wird mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit und überschüssigem Zinkstaub unter häufigem Umschütteln so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die blutrothe Lösung gelbgrün geworden ist. Alsdann wird filtrirt, der Rückstand mit heissem ammoniakalischem Wasser nachgewaschen und das gesammte Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert; die in braunen Flocken ausgefällte Dicarbonsäure wird filtrirt, gut mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt; die Ausbeute ist sehr gut.

Anthracen-o-dicarbonsäure ist ein gelbgrünes bis grünlichbraunes Krystallpulver; Schmelzp. 345°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol; wird sehr leicht von verdünntem Ammoniak und verdünnter Natronlauge aufgenommen; erstere Lösung fluorescirt blaugrün, letztere blau. Die Alkalisalze der Säure sind sehr leicht löslich, die übrigen Salze fast oder ganz unlöslich; beim Eindampfen dissociirt das Ammonsalz der Anthracendicarbonsäure weit leichter, als das der Anthrachinondicarbonsäure.

Die Säure liefert bei vorsichtigem Erhitzen unter geringer Verkohlung ein aus gelbrothen Nadeln bestehendes Sublimat, das

Anthracen-o-dicarbonsäureanhydrid:

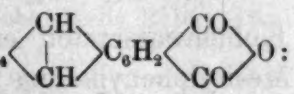


wie aus der Elementaranalyse hervorgeht.

Angewandte Substanz 0,1268 Grm.

Gefunden:

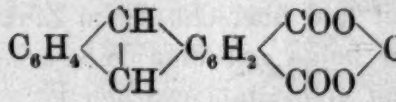
0,3597 Grm. CO_2 = 0,0981 Grm. C = 77,3 % C.
0,0377 Grm. H_2O = 0,0042 Grm. H = 3,3 % H.

Berechnet für  :

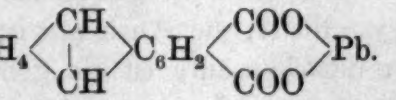
77,4 % C
3,2 % H.

Salze der Anthracen-o-dicarbonsäure.

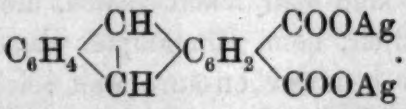
Dieselben wurden aus dem neutralen Ammoniumsalze durch doppelte Umsetzung gewonnen; das erstere bereitet man am raschesten so, dass man Dicarbonsäure in überschüssigem verdünntem Ammoniak auflöst, eindampft, bis sich Flocken ausscheiden und dann nach dem Erkalten filtrirt.

Calciumsalz  Aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit $CaCl_2$; braungrüner, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

0,1476 Grm. Salz ergaben 0,0273 Grm. CaO = 0,0195 Grm. Ca = 13,2 % Ca; die Theorie verlangt 13,1 % Ca.

Bleisalz  Aus dem Ammoniumsalz mit Bleiacetat; gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

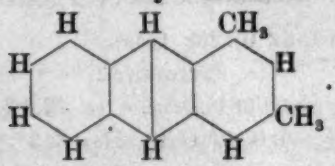
0,1520 Grm. des Salzes lieferten 0,0952 Grm. $PbSO_4$ = 0,0649 Grm. Pb = 44,1 % Pb; es berechnen sich 43,8 % Pb.

Silbersalz  Aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat als gelbbrauner Niederschlag; in Wasser unlöslich, in Ammoniak, besonders beim Erwärmen leicht löslich.

0,1348 Grm. Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,0608 Grm. Ag = 45,1 % Ag, während die Formel 45,0 % Ag verlangt.

Bei vorsichtigem Erhitzen des Silbersalzes sublimirt reines Anthracen in fluorescirenden Blättchen.

m-Dimethylanthracen.



Dieser Kohlenwasserstoff entsteht weder durch Condensation des Mesitylphenylketons[1]) noch durch Reduction des

[1]) Elbs, dies. Journ. [2] 35, 48.

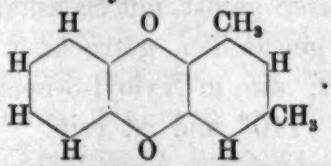
m-Dimethylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak[1]); dargestellt wurde er von Louïse durch H-Abspaltung aus Mesitylphenylmethan beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr[2]) und von Gresly durch Destillation der m-Xyloyl-o-benzoësäure mit Zinkstaub.[3])

Die Pikrinsäureverbindung des m-Dimethylanthracens verhält sich genau wie die der entsprechenden o-Verbindung.

Wird eine Lösung von m-Dimethylanthracen in CS_2 allmählich mit Brom versetzt, solange noch etwas davon aufgenommen wird, so entwickelt sich HBr und es hinterbleibt beim Verdunsten eine braune, krystallinische Masse, welche aus Benzol umkrystallisirt wird, wodurch man blassgelbe Krystallblättchen erhält. Dieselben schmelzen unter Zersetzung unscharf zwischen 175°—180°, spalten beim Erhitzen Br und HBr ab und geben an alkoholische Kalilauge leicht Brom ab.

Bei einer Brombestimmung lieferten 0,2249 Grm. Substanz 0,3748 Grm. AgBr, entsprechend 0,1594 Grm. Br = 70,8 % Br. Hiernach ist der Körper mit grösster Wahrscheinlichkeit aufzufassen als γ-Bibrom-m-Dimethylanthracentetrabromid $Br_4 . C_6H_4 \langle \begin{matrix} CBr \\ | \\ CBr \end{matrix} \rangle C_6H_2(CH_3)_2$ (1.3), welches 70,2 % Br enthält.

m-Dimethylanthrachinon[4]):



Den Angaben von Gresly mögen nur noch einige Bemerkungen in Betreff des Verfahrens zur Darstellung dieser Substanz beigefügt werden.

1 Thl. reine, aus siedendem Xylol umkrystallisirte m-Xyloyl-o-benzoësäure wird in 7—10 Thle. concentr. Schwefelsäure eingetragen und langsam erwärmt unter zeitweiligem Umschütteln; wenn eine klare Lösung entstanden ist, so wird die

[1]) Elbs, Günther, Ber. **20**, 1365.

[2]) Louïse, Bull. **44**, 167; siehe auch: Elbs, Günther, Ber. **20**, 1367, Anm.

[3]) Gresly, Ann. Chem. **234**, 240.

[4]) Elbs, dies. Journ. [2] **33**, 318. Gresly, Ann. Chem. **234**, 240. Elbs, Günther, Ber. **20**, 1364.

Temperatur $^1/_2$ Stunde zwischen 110°—125° gehalten, dann nach dem Erkalten in dünnem Strahle in Wasser eingegossen und genau so verfahren, wie beim β-Methylanthrachinon beschrieben ist. Man erhält 60%—70% der berechneten Menge an reinem, bei 162° schmelzendem m-Dimethylanthrachinon.

Verwendet man reines m-Xylol zur Darstellung der m-Xyloyl-o-benzoësäure, so arbeitet man genau nach den früher für die o-Xyloyl-o-benzoësäure gemachten Angaben. Mit Vortheil aber geht man für die Gewinnung der m-Xyloyl-o-benzoësäure vom gewöhnlichen, technisch reinen Xylol aus, welches überwiegend m-Xylol enthält. Als Reactionsprodukt erhält man eine Rohsäure in Form eines zähen Harzes, welches aus viel m-Xyloyl-o-benzoësäure neben wenig des entsprechenden o- und p-Derivates besteht. Die Trennung lässt sich leicht ausführen auf Grund der Untersuchungen von F. Meyer, wonach das Ammoniumsalz der m-Säure ziemlich schwer, das der o-Säure leicht und das der p-Säure sehr leicht löslich ist. Man löst die Rohsäure in wässerigem Ammoniak, dampft ab, bis eine Probe, mit einem Tropfen Ammoniak versetzt, nach dem Erkalten Krystalle abscheidet, giebt zur Lösung einige Cubikcent. concentrirte Ammoniakflüssigkeit und saugt nach eintägigem Stehen in der Kälte die Krystallmasse ab; dieselbe wird in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, der Harzkuchen mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Xylol umkrystallisirt; die m-Xyloyl-o-benzoësäure zeigt dann den Schmelzp. 139°—140° und ist rein.

Eine praktisch brauchbare Verarbeitung der Mutterlaugen des Ammoniumsalzes auf o- und p-Xyloyl-o-benzoësäure wurde nicht gefunden. Nimmt man für die Reaction einen grossen Ueberschuss von Xylol, so beträgt (auf Phtalsäureanhydrid berechnet) die Ausbeute an Rohsäure 90%—95% der Theorie mit einem verwerthbaren Gehalte an m-Xyloyl-o-benzoësäure von 65%—80%.

Um einen sichern Beleg zu haben, dass dem aus solcher Säure gewonnenen m-Dimethylanthrachinon weder niedrigere noch höhere Homologe beigemengt sind, wurde eine Analyse ausgeführt, welche die Reinheit der Substanz bestätigte.

0,4750 Grm. Substanz gaben 1,4175 Grm. CO_2 = 0,3866 Grm. C = 81,4 % und 0,2205 Grm. H_2O = 0,0245 Grm. H = 5,2 % H.

Berechnet für $C_4H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$:

81,4 % C
5,1 „ H.

Mit Zinkstaub und Alkali giebt das m-Dimethylanthrachinon, wie alle bisher untersuchten Anthrachinone, Anthrachinoncarbonsäuren u. s. w., die bekannte Liebermann'sche Reaction — blutrothe Färbung; die Claus'sche Reaction — Erwärmung mit Alkohol und Natriumamalgam — gestattet eine Unterscheidung zwischen gewöhnlichem Anthrachinon und Dimethylanthrachinon, da das erstere eine moosgrüne, das letztere eine braunrothe bis braunviolette Färbung erzeugt.

Reduction des m-Dimethylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak.[1])

Mit Uebergehung zahlreicher, ganz oder theilweise erfolgloser Versuche soll hier nur dasjenige Verfahren eine Stelle finden, welches sich als zweckmässig erwiesen hat: Je 5 Grm. m-Dimethylanthrachinon werden fein gepulvert, mit 30 Grm. Zinkstaub gut gemischt und mit 200 Ccm. concentrirtem wässrigem Ammoniak und 5 Ccm. einer Lösung von basischem Kupfercarbonat in Ammoniak übergossen. Unter häufigem Umschütteln wird gelinde erwärmt, bis die Anfangs blutrothe Flüssigkeit blassgrünlich geworden ist (die Reduction ist in diesem Augenblicke keineswegs beendigt; denn nach kurzem Stehen färbt sich die Flüssigkeit tiefgelb und bei neuem Erwärmen wiederum roth); von jetzt ab wird 6 Stunden gekocht unter zeitweiligem Zusatze von einigen Cubikcent. Ammoniakflüssigkeit, die etwas Kupfercarbonat gelöst enthält. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung weggegossen, der Kolbeninhalt mit Wasser durchgeschüttelt, wieder abgegossen, schliesslich filtrirt, gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Die trockene Masse wird mit käuflichem absolutem Alkohol ausgekocht und das Filtrat, welches weingelbe Farbe und blauviolette Fluorescenz besitzt, im offenen Gefässe der Krystallisation überlassen; sobald eine nennenswerthe Menge

[1]) Elbs, Günther, Ber. **20**, 1365.

Krystalle sich ausgeschieden hat, werden sie abfiltrirt, ein Theil der Mutterlauge verdampft, die nach mehrstündigem Stehen gebildeten Krystalle wieder abfiltrirt u. s. w., bis eine Abscheidung von Oeltropfen sich zeigt; nunmehr wird die Mutterlauge auf Pikrinsäureverbindung in nachher zu erörternder Weise verarbeitet. Ein Umkrystallisiren des Reductionsproduktes ist nur mit grossen Verlusten durch Verschmierung möglich.

Der durch die Reduction gewonnene Kohlenwasserstoff krystallisirt in kleinen, concentrisch gruppirten, farblosen Blättchen, bei rascher Abscheidung in kleinen Warzen; er schmilzt bei 85° und ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich, in Eisessig leicht löslich; an Luft und Licht färbt er sich im festen und noch leichter im gelösten Zustande röthlichgelb; aus solchen gefärbten Lösungen krystallisirt er sehr schlecht: die Hauptmenge fällt allmählich als Oel aus.

Nachstehend das Ergebniss zweier Elementaranalysen und einer Dampfdichtebestimmung (nach V. Meyer):

I. 0,2000 Grm. Substanz lieferten:
0,6875 Grm. CO_2 = 0,1875 Grm. C = 93,8% C.
0,1305 Grm. H_2O = 0,0145 Grm. H = 7,2% H.

II. 0,2795 Grm. Substanz lieferten:
0,9640 Grm. CO_2 = 0,2630 Grm. C = 94,1% C.
0,1765 Grm. H_2O = 0,0196 Grm. H = 7,0% H.

Angewandte Substanz: 0,1832 Grm.; Temperatur des Ofens 370°.

t = 20,5°	$D_{(Luft = 1)}$ = 7,47
b = 736,8 Mm.	
v = 21,2 Ccm.	$D_{(H = 1)}$ = 107,6

Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff schwanken ohne sichtbare Ursache von 10% bis zu 50% des Chinons und betragen durchschnittlich 20% bis 25%.

Durch Zusatz einer heiss gesättigten alkoholischen Lösung von Pikrinsäure zu einer ebensolchen Lösung des Kohlenwasserstoffs erhält man eine tiefrothe Flüssigkeit, die rasch eine braunrothe Krystallmasse von sammetartigem Aussehen abscheidet; aus verdünnterer Lösung erhält man gut ausgebildete granatrothe Nadeln; diese Pikrinsäureverbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt nicht ganz scharf bei 135° und

lässt sich fast unzersetzt aus reinem Alkohol, ganz unzersetzt aus Alkohol, der eine geringe Menge Pikrinsäure enthält, umkrystallisiren; an feuchter Luft überzieht sie sich allmählich mit einer gelben Schicht; durch Ammoniak oder Natronlauge wird sie sofort gespalten.

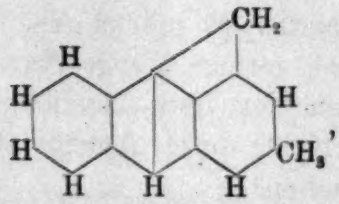
I. 0,8503 Grm. Substanz gaben:
0,4140 Grm. Kohlenwasserstoff = 48,7 %.
0,4820 Grm. Ammoniumpikrat, entsprechend 0,4487 Grm. Pikrinsäure = 52,8 %.

II. 0,6968 Grm. Substanz gaben:
0,3395 Grm. Kohlenwasserstoff = 48,7 %.
0,3960 Grm. Ammoniumpikrat, entsprechend 0,3686 Grm. Pikrinsäure = 52,9 %.

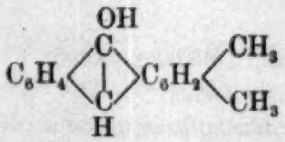
(In beiden Fällen waren die leeren Filter bei 120° getrocknet und gewogen worden, die den Kohlenwasserstoff enthaltenden aber kamen nach Trocknung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur Wägung und enthielten mehr Feuchtigkeit als bei der ersten Wägung, weshalb das Gewicht des Kohlenwasserstoffs zu hoch gefunden wurde; eine dritte Bestimmung, wobei das Filter beidemal einfach lufttrocken war, lieferte hierfür einen um über 1 % niedrigeren Werth.)

III. 0,7748 Grm. Substanz gaben:
0,3673 Grm. Kohlenwasserstoff, entsprechend 47,4 %.
0,4394 Grm. Ammoniumpikrat, entsprechend 0,4091 Grm. Pikrinsäure = 52,8 %.

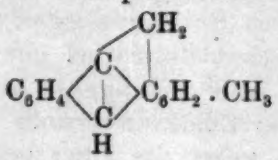
Vorerst ist es noch nicht gelungen, die Structur dieses bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoffes unbedingt sicher festzustellen; mit dem als normalem Reductionsprodukt des m-Dimethylanthrachinons zu erwartenden, bei 204° schmelzenden m-Dimethylanthracen hat er gar keine Aehnlichkeit; sein physikalisches Verhalten und ebenso das seiner Pikrinsäureverbindung erinnern auffallend an in γ-Stellung alkylirte Anthracene, deren Vorhandensein jedoch ausgeschlossen ist; ein Vertreter der Dianthrylreihe liegt auch nicht vor, wie die Dampfdichtebestimmung beweist. Der Annahme eines hydrirten Dimethylanthracens steht die Fähigkeit entgegen, eine Pikrinsäureverbindung zu bilden und ferner der Analysenbefund, welcher unzweideutig nicht auf eine kohlenstoffärmere, sondern auf eine kohlenstoffreichere Verbindung als das Dimethylanthracen hinweist. Alles spricht dafür, dass gleichzeitig mit der Reduction eine Condensation eingetreten ist und sich eine Substanz von der Structur



ein m-Dimethylanthracylen gebildet hat, deren Entstehung sich dadurch erklärt, dass ein ursprünglich vorhandenes m-Dimethylanthranol

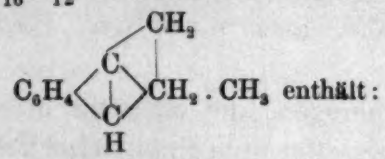


sein Hydroxyl mit einem H-Atom der in o-Stellung lagernden Methylgruppe als Wasser abspaltet und so das Anthracylen



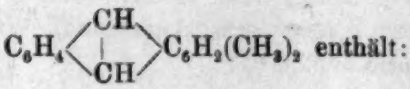
erzeugt.

Zusammenstellung der analytisch gefundenen mit den für $C_{16}H_{12}$ berechneten Werthen:



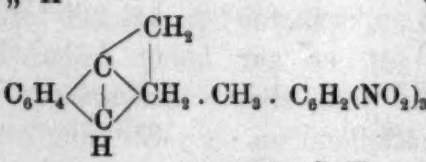
enthält:

94,1 % C
5,9 „ H



enthält:

93,2 % C
6,8 „ H



enthält:

47,1 % $C_{16}H_{12}$
52,9 „ $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Berechnete Dampfdichte: $D_{(Luft=1)}\ C_{16}H_{12} = 7,07$
$D_{(H=1)}\ C_{16}H_{12} = 102,0$

Gefunden:

I.	II.	
93,8	94,1 % C	$D_{(Luft=1)} = 7,47$
7,2	7,0 „ H	$D_{(H=1)} = 107,6$

I.	II.	III.
48,7	48,7	47,4 % $C_{16}H_{12}$
52,8	52,9	52,8 „ $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Die Einwirkung verschiedener Reagentien auf das Dimethylanthracylen ist einstweilen nicht genügend untersucht, um einwurfsfreie Beweise für die angenommene Constitution zu erbringen, hat aber auch nichts ergeben, was damit im Widerspruch steht.

Bromirung des m-Dimethylanthracylens.

Bei der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff findet keine Addition, sondern stets Substitution statt. Um ein einheitliches Produkt zu erhalten, löst man 5 Grm. Anthracylen in CS_2, und tropft aus einer Bürette eine Lösung von 2,5 Ccm. Brom (entspr. 4 At. Br auf 1 Mol. $C_{16}H_{12}$) in 10—15 Ccm. CS_2 langsam unter Kühlung mit Wasser hinzu; nach etwa 2 Stunden ist die Bromwasserstoffentwickelung beendigt, und man überlässt die Lösung in einem mit Paraffin und Kalk beschickten Exsiccator an einem dunkeln Orte der Krystallisation; so entstehen schwefelgelbe Prismen, die man von Zeit zu Zeit herausnimmt, weil nur die ersten Portionen rein, die späteren dagegen mehr und mehr mit einer braunrothen Schmiere überzogen sind. Das Bromid schmilzt bei 175° und zersetzt sich dabei unter Abgabe von Bromwasserstoff; in Schwefelkohlenstoff und Aceton ist es leicht löslich; etwas schwerer löst es sich in Aether und noch schwerer in Alkohol; an der Luft, namentlich wenn gleichzeitig Licht zutreten kann, werden die Krystalle bald trüb, färben sich grünlich und zerfallen schliesslich in ein braunes, HBr-Dämpfe ausstossendes Pulver. Nur die Hälfte des Bromgehaltes wird leicht aus der Substanz verdrängt, der Rest ist sehr fest gebunden.

In Folge der Unbeständigkeit des Körpers, welche weder eine Umkrystallisation noch ein Trocknen in der Wärme gestattet, lässt die Genauigkeit der Analysen zu wünschen übrig.

Elementaranalyse: Angewandte Substanz: 0,3870 Grm.

Gefunden: 0,7280 Grm. CO_2 = 0,1985 Grm. C = 51,3 % C.
0,0963 Grm. H_2O = 0,0107 Grm. H = 2,9 % H.

Berechnet:
C = 53,0 %
H = 2,8 „
Br = 44,2 „.

Behufs Feststellung des Bromgehaltes wurde das Bromid mit concentrirter Salpetersäure und Silbernitrat im Einschmelzrohr erhitzt und zwar in verschiedenen Röhren auf verschieden hohe Temperatur, um auf diese Weise Aufschluss über die Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure zu erhalten.

I. 8 Stunden auf 180° erhitzt.

Angewandte Substanz: 0,3200 Grm.

Gefunden: 0,2914 Grm. AgBr = 0,1240 Grm. Br = 38,7 % Br; folglich etwa 87 % der Verbindung zersetzt.

II. 10 Stunden auf 230° erhitzt.

Angewandte Substanz: 0,2870 Grm.

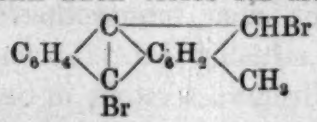
Gefunden: 0,2763 Grm. AgBr = 0,1176 Grm. Br = 40,9 % Br; also 92,5 % der Verbindung zersetzt.

III. 10 Stunden auf 330° erhitzt.

Angewandte Substanz: 0,3021 Grm.

Gefunden: 0,3125 AgBr = 0,1330 Grm. Br = 44,0 % Br; also vollständige Zersetzung.

Aus den analytischen Befunden lässt sich mit grösster Wahrscheinlichkeit für die Verbindung die Formel $C_{16}H_{10}Br_2$ ableiten; die Structur dieses Dimethylanthracylendibromides bleibt zweifelhaft, wenn auch vieles für die Constitutionsformel



spricht. Denn die beiden Bromatome müssen in verschiedener Weise angelagert sein, da sie verschieden fest gebunden sind. In den beiden Benzolkernen kann kein Bromatom liegen, wie folgender Versuch zeigt:

1 Grm. des Dibromides wurde mit 15 Ccm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) im Rohr 8 Stunden auf 240° erhitzt; nach dem Erkalten enthält das Rohr eine gelbe Krystallmasse, welche bromfrei ist, bei 330° noch nicht schmilzt, in Wasser sich fast gar nicht löst, mit verdünntem Ammoniak dagegen ein sehr leicht lösliches Ammoniumsalz bildet, aus welchem Silbernitrat ein Silbersalz als röthlichen Niederschlag ausfällt; beim Erhitzen giebt dieses Salz einen Rückstand von metallischem Silber und ein Sublimat von gewöhnlichem Anthrachinon (Schmelzp. 275°). Diese Eigenschaften sprechen für das Vorhandensein von Anthrachinon-m-dicarbonsäure, womit auch das Ergebniss einer Silberbestimmung im Silbersalze der Säure übereinstimmt.

(Gefunden 42,3 % Ag, berechnet für $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(COOAg)_2$ 42,4 % Ag.)

Die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge, von nascirendem Wasserstoff und von Chromsäure auf das Dibromid verläuft so wenig glatt, dass trotz zahlreicher Analysen der erhaltenen Produkte keine Aufklärung gewonnen wurde, weshalb auch eine Besprechung dieser Versuche überflüssig erscheint. Erwähnenswerth ist dagegen die Thatsache, dass bei der Reduction des m-Dimethylanthrachinons neben dem Dimethylanthracylen ein anderes Reductionsprodukt auftritt, welches sich als ein m-Dimethylanthranol erwiesen hat. Unter scheinbar gleichen Versuchsbedingungen entsteht es manchmal nur in Spuren, andremale in beträchtlicher Menge. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff; Alkalien nehmen es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht auf.

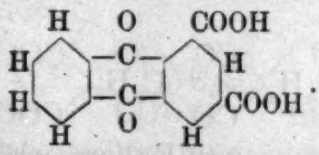
Aus seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in feinen, biegsamen, farblosen Nädelchen, welche sich an der Luft, namentlich wenn sie noch feucht sind, rasch gelb färben und dann mit Zinkstaub und Alkali die für Anthrachinone charakteristische Rothfärbung zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 155°. Die Elementaranalyse ergab:

Angewandte Substanz: 0,4120 Grm.
Gefunden: 1,3068 Grm. CO_2 = 0,3564 Grm. C = 86,5 % C.
0,2174 Grm. H_2O = 0,0242 Grm. H = 5,9 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_2(CH_3)_2$:

C = 86,5 %
H = 6,3 „.

Anthrachinon-m-dicarbonsäure:



Diese Säure wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man das m-Dimethylanthrachinon mit verdünnter Salpetersäure in genau der nämlichen Weise oxydirt, wie dies Seite 8 für

die entsprechende o-Dicarbonsäure beschrieben ist. Anthrachinon-m-dicarbonsäure krystallisirt in feinen, gelben, spröden, zu Körnern zusammengelagerten Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sie schmilzt bei 330° noch nicht, beginnt aber schon unter der genannten Temperatur zu sublimiren.

Beistehend die analytischen Belege:

I. Angewandte Substanz: 0,4625 Grm.
Gefunden: 1,0880 Grm. CO_2 = 0,2968 Grm. C = 64,2 % C.
0,1175 Grm. H_2O = 0,0131 Grm. H = 2,8 % H.

II. Angewandte Substanz: 0,3260 Grm.
Gefunden: 0,7730 Grm. CO_2 = 0,2108 Grm. C = 64,7 % C.
0,0820 Grm. H_2O = 0,0091 Grm. H = 2,7 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$:

64,9 % C
2,8 „ H.

Die Säure löst sich nicht blos in kohlensauren Alkalien, sondern treibt auch beim Erwärmen die Essigsäure aus und löst sich vollständig in einer äquivalenten Menge Natriumacetatlösung. Sämmtliche Versuche, saure Salze darzustellen, schlugen fehl.

Neutrale Salze der Anthrachinon-m-dicarbonsäure.

Ammoniumsalz $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_2\begin{cases}COONH_4\ (1)\\COONH_4\ (3)\end{cases}$. In verdünntem wässerigem Ammoniak löst sich die Säure leicht mit rother Farbe auf; das Salz scheidet sich beim Verdunsten in röthlichen, kleinen Warzen aus; in Wasser und wässerigem Alkohol ist es leicht löslich; die Lösung dissociirt theilweise beim Erwärmen.

Kaliumsalz $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_2\begin{cases}COOK\\COOK\end{cases}$. Bildet sich durch Erwärmen einer Lösung von Kaliumcarbonat mit der berechneten Menge Säure und scheidet sich aus der concentrirten Lösung als röthliche Gallerte ab, die sich allmählich in ein krystallinisches Pulver verwandelt. In Wasser und in wässerigem

Alkohol ist das Salz leicht löslich; aus alkoholischer Lösung scheidet es sich als Pulver ab. Die Substanz enthält Krystallwasser, welches aber zum Theil schon an trockener Luft entweicht, weshalb keine genaue Bestimmung möglich war; einmal wurde eine kleine Menge in gröber krystallinischer Form erhalten; die damit ausgeführte Krystallwasserbestimmung ergab annähernd einen Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser.

Angewandte Substanz: 0,0776 Grm. (lufttrocken).
Verlust: 0,0061 Grm: H_2O (bei 110° getrocknet) entspr. 7,9% H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COOK \atop COOK} + 2H_2O$:

8,8 % H_2O.

Natriumsalz $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COONa \atop COONa}$. Dargestellt durch Erwärmen einer Lösung von Natriumcarbonat oder Acetat mit der berechneten Menge Dicarbonsäure; röthlichweisse, krystallinische Krusten; löst sich schwer in absolutem Alkohol, leicht in Wasser und wässerigem Alkohol. Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes zu 9 Mol. ist aus den gleichen Gründen wie beim Kaliumsalze nicht völlig sicher.

Angewandte Substanz: 0,1801 Grm. (lufttrocken).
Verlust: 0,0535 Grm. H_2O (bei 115° getrocknet) entspr. 29,7% H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COONa \atop COONa} + 9H_2O$:

30,1 % H_2O.

Calciumsalz $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COO \atop COO}\rangle Ca$. Erhalten durch Fällung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung; hellrothes Pulver, weder in Wasser noch in Alkohol merklich löslich, krystallwasserfrei.

Baryumsalz $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COO \atop COO}\rangle Ba$. Analog wie das Calciumsalz dargestellt; blassviolettes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver; enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Angewandte Substanz: 0,2805 Grm. (lufttrocken).
Verlust: 0,0114 Grm. H_2O (bei 115° getrocknet) entpr. 4,1% H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{COO}_{COO}\rangle Ba + H_2O$:

4,0 % H_2O.

Bleisalz $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{COO}_{COO}\rangle Pb$. Erhalten durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat; rother, pulvriger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, ohne Krystallwasser.

Kupfersalz $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{COO}_{COO}\rangle Cu$. Die Lösung des Ammoniumsalzes wird mit Kupernitratlösung gemischt und erwärmt; es scheidet sich ein schweres, dunkelgrünes, krystallinisches Pulver aus, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Von wässerigem Ammoniak wird es mit ganz schwach bräunlichvioletter Färbung aufgenommen (charakteristisch!); verdampft man diese Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich das unveränderte Kupfersalz wieder aus. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Angewandte Substanz: 0,4822 Grm. (lufttrocken).
Verlust: 0,0222 Grm. H_2O (bei 110° getrocknet) entspr. 4,6 % H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{COO}_{COO}\rangle Cu + H_2O$:

4,8 % H_2O.

Silbersalz $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{COOAg}_{COOAg}$. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz der Dicarbonsäure in Form eines hellrosafarbigen Niederschlages; derselbe löst sich sehr wenig in Wasser und in Alkohol, leicht in wässerigem Ammoniak ohne Färbung und enthält kein Krystallwasser. Wird das Salz auf hohe Temperatur erhitzt, so ergiebt es ein Sublimat von gewöhnlichem Anthrachinon.

Angewandte Substanz: 0,5265 Grm.
Gefunden: 0,2240 Grm. Ag = 42,5 % Ag.

Berechnet für $C_{16}H_6Ag_2$:
42,4 % Ag.

Anthrachinon-m-dicarbonsäurechlorid wurde erhalten durch Erwärmen von Anthrachinon-m-dicarbonsäure

(5 Grm.) mit Phosphorpentachlorid (7,5 Grm.); nach Vollendung der Reaction wurde der Destillirkolben mit dem Gemische auf 140° erhitzt, wodurch das Phosphoroxychlorid überdestillirte, der Rückstand mit Wasser und Chloroform durchgeschüttelt, die Chloroformschicht abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und das Chloroform verdunstet; das Säurechlorid hinterblieb als rothe Masse von sehr geringer Krystallisationsfähigkeit und konnte aus diesem Grunde auch nicht völlig rein erhalten werden, wie nachstehende Chlorbestimmung erweist:

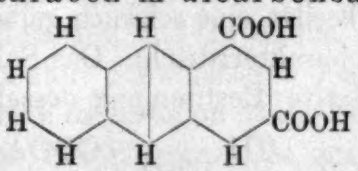
Angewandte Substanz: 0,3060 Grm.
Gefunden: 0,2380 Grm. AgCl = 0,0589 Grm. Cl = 19,2 % Cl.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2\langle^{COCl}_{COCl}$:

21,3 % Cl.

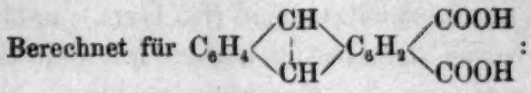
Das Säureamid, gewonnen durch Umsetzung des Säurechlorides mit Ammoniak, und der Anthrachinon-m-dicarbonsäurediäthylester, dargestellt aus dem Silbersalz durch Erhitzen mit Aethyljodid, krystallisiren gleichfalls nur schlecht und zeigten nichts Charakteristisches, wurden deshalb auch nicht näher untersucht.

Anthracen-m-dicarbonsäure:



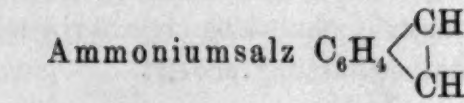
Diese Säure wird durch Reduction der Anthrachinon-m-dicarbonsäure mittelst Zinkstaub und Ammoniak genau in der Art dargestellt, wie dies für die entsprechende o-Dicarbonsäure auf S. 11 angegeben ist. Sie wird durch Ansäuern ihrer rohen ammoniakalischen, stark blau fluorescirenden Lösung in gelben Flocken ausgefällt, welche in Wasser kaum, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Aus allen Lösungsmitteln erhält man sie beim Verdunsten oder Abkühlen stets nur als bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 330° noch nicht schmilzt. Eine Verbrennung ergab:

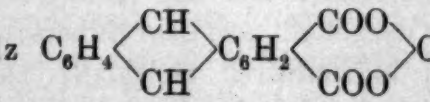
Angewandte Substanz: 0,3265 Grm.
Gefunden: 0,8655 Grm. CO_2 = 0,2360 Grm. C = 72,3 % C.
0,1250 Grm. H_2O = 0,0139 Grm. H = 4,2 % H.

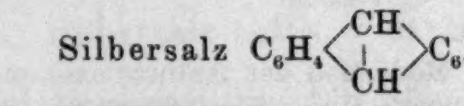
Berechnet für  :

72,2 % C
3,8 „ H.

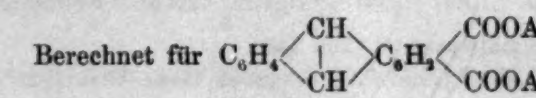
Neutrale Salze der Anthracen-m-dicarbonsäure.

Ammoniumsalz  . Erhalten durch Auflösen der Säure in überschüssigem, wässerigem Ammoniak und Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur; hell graugrünes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in wässerigem Alkohol; beim Erwärmen dissociirt das Salz; die Lösungen zeigen starke blaugrüne Fluorescenz. Chlorcalcium und Chlorbaryum bringen keine Niederschläge hervor.

Kupfersalz  . Gewonnen durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat als schmutzig grüner Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit; diese Lösung besitzt eine schwach gelbe Farbe und starke blaue Fluorescenz (charakteristisch). Das Salz enthält Krystallwasser; die quantitative Bestimmung desselben ging verloren.

Silbersalz  . Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes das Silbersalz als hellbraunen Niederschlag, der im lufttrockenen Zustande ein braungelbes, wasserfreies Pulver darstellt, welches sich nur spurenweise in Wasser und in Alkohol löst, von Ammoniakflüssigkeit jedoch leicht mit hellbrauner Farbe und blauer Fluorescenz aufgenommen wird.

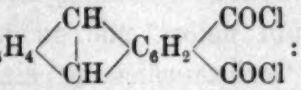
Angewandte Substanz: 1,5755 Grm.
Gefunden: 0,7125 Grm. Ag = 45,2 % Ag.

Berechnet für  :

45,0 % Ag.

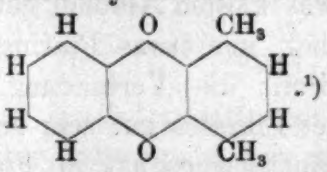
Das Chlorid der Anthracen-m-dicarbonsäure wurde wie das der entsprechenden Chinondicarbonsäure erhalten und zeigte auch die nämlichen unerquicklichen Eigenschaften; eine Chlorbestimmung, mit dem unvollkommen gereinigten Produkte ausgeführt, hatte folgendes Ergebniss:

Angewandte Substanz: 0,2557 Grm.
Gefunden: 0,2170 Grm. AgCl = 0,0537 Grm. Cl = 21,0 % Cl.

Berechnet für  :

23,4 % Cl.

p-Dimethylanthrachinon:



[1])

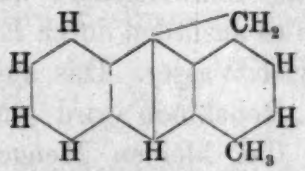
p-Dimethylanthrachinon wird aus p-Xyloyl-o-benzoësäure durch Wasserabspaltung mittelst concentrirter Schwefelsäure in der gleichen Weise erhalten, wie dies für das o-Derivat auf S. 6 auseinandergesetzt ist. Die Temperatur darf aber bei der Condensation nicht über 125° steigen und nur 20 Minuten auf dieser Höhe erhalten werden, weil sonst beträchtlicher Verlust durch Sulfonirung und Oxydation entsteht, und da das Chinon aus verdünnter Schwefelsäure nur schlecht sich abscheidet, so muss man es ausfällen durch Eingiessen der Lösung in Schwefelsäure in viel Wasser. Das ausgewaschene und getrocknete graugelbe Rohchinon wird aus siedendem Xylol umkrystallisirt, oder (bei kleinen Mengen) umsublimirt und bildet dann gelbe Nadeln vom Schmelzp. 118°—119°, welche in Alkohol schwer, in Benzol und Xylol ziemlich leicht löslich sind. Die Ausbeute schwankt zwischen 50 %—65 % der berechneten Menge.

Anmerkung. Die p-Xyloyl-o-benzoësäure wird gewonnen wie die o-Xyloyl-o-benzoësäure (siehe S. 7, Anm.), nur fällt die Reinigung durch das Ammoniumsalz weg, weil dasselbe zu geringe Krystallisationsfähigkeit besitzt, und man condensirt die rohe, aus dem rohen Ammoniumsalze ausgefällte Säure, nachdem man sie bei 120° geschmolzen hat; die Ausbeute an Säure beträgt 85%—95% der Theorie.

[1]) Siehe auch Gresly, Ann. Chem. 234, 240.

Reduction des p-Dimethylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak.

Die Reduction wird nach dem S. 15 angegebenen Verfahren ausgeführt; das Reductionsprodukt krystallisirt sehr schlecht; es werden desshalb die alkoholischen Auszüge eingedampft, der braune schmierige Rückstand in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und in eine warme, kalt gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung einfiltrirt; es beginnt sogleich die Abscheidung einer Pikrinsäureverbindung in dunkelrothen Nadeln; nach eintägigem Stehen wird dieselbe abfiltrirt, abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Das Pikrat lässt sich aus Alkohol, der etwas Pikrinsäure enthält, unverändert umkrystallisiren; die Verbindung schmilzt bei 129°. Durch Zersetzung des Pikrates mit sehr verdünnter Sodalösung erhält man das Reductionsprodukt in Form eines gelblichen Pulvers, welches aus alkoholischer Lösung in hellgelben, schmalen, bei 63° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Diese Substanz ist nicht p-Dimethylanthracen, sondern ein wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoff, in jeder Beziehung analog demjenigen, welcher sich bei der Reduction des m-Dimethylanthrachinons bildet; seine Zusammensetzung ist $C_{16}H_{12}$ und seine Constitution entspricht wahrscheinlich dem Schema:



Die Ausbeuten sind sehr schwankend, bleiben aber gewöhnlich unter 25 % der Theorie.

Analytische Belege:

Angewandt: 0,3410 Grm. Pikrinsäureverbindung.

Gefunden: 0,1591 Grm. = 46,7 % Kohlenwasserstoff.
0,1959 Grm. Ammoniumpikrat = 0,1824 Grm. Pikrinsäure = 53,5 % Pikrinsäure.

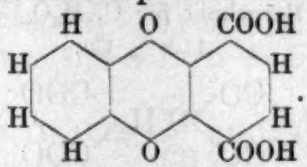
Berechnet für $C_{16}H_{12} + C_6H_2(NO_2)_3OH$:
47,1 % Kohlenwasserstoff.
52,9 „ Pikrinsäure.

Angewandt: 0,1216 Grm. Kohlenwasserstoff.
Gefunden: 0,4177 Grm. CO_2 = 0,1139 Grm. C = 93,7 % C.
0,0678 Grm. H_2O = 0,0075 Grm. H = 6,2 „ H.

Berechnet für $C_{16}H_{12}$:
94,1 % C
5,9 „ H.

Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ enthält:
93,2 % C
6,8 „ H.

Anthrachinon-p-dicarbonsäure:



Diese Säure wird durch Oxydation des p-Dimethylanthrachinons mit verdünnter Salpetersäure in der bei den Isomeren angegebenen Weise gewonnen; sie ist auch in kalter verdünnter Salpetersäure merklich löslich, scheidet sich in Folge dessen in den Röhren nur zum Theil aus und man muss darum die in den Röhren enthaltene Mutterlauge, um keine Verluste zu erleiden, zur Vertreibung der Salpetersäure unter zeitweiligem Wasserzusatze auf dem Wasserbade zur Trockene eindampfen. Die Oxydation verläuft nahezu quantitativ.

Anthrachinon-p-dicarbonsäure bildet gelbe Krystallkörner, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 300° noch nicht.

Angewandte Substanz: 0,1604 Grm.
Gefunden: 0,3811 Grm. CO_2 = 0,1039 Grm. C = 64,8 % C.
0,0405 Grm. H_2O = 0,0045 Grm. H = 2,8 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}C_6H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$:
64,9 % C
2,8 „ H.

Salze der Anthrachinon-p-dicarbonsäure.

Alkalisalze: Dieselben sind sehr leicht in Wasser löslich und wurden nur durch völliges Eindampfen ihrer Lösungen als röthliche, kaum krystallinische Krusten erhalten; das Ammoniumsalz dissociirt hierbei nur in geringem Masse.

Calciumsalz $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COO \atop COO}\rangle Ca$. Aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes fällt Chlorcalcium einen rothen, deutlich krystallinischen Niederschlag; in sehr verdünnten Lösungen tritt die Fällung erst nach einiger Zeit ein. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und lässt sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren.

Angewandte Substanz: 0,1410 Grm. (bei 110° getrocknet).
Gefunden: 0,0234 Grm. CaO = 0,0167 Grm. Ca = 11,9% Ca.

Berechnet für $C_{16}H_6O_6Ca$:
11,9% Ca.

Bleisalz $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COO \atop COO}\rangle Pb$. Durch Fällung des Ammoniumsalzes als hellrother Niederschlag erhalten; unlöslich in Wasser.

Angewandte Substanz: 0,1322 Grm. (bei 110° getrocknet).
Gefunden: 0,0796 Grm. $PbSO_4$ = 0,0544 Grm. Pb = 41,1% Pb.

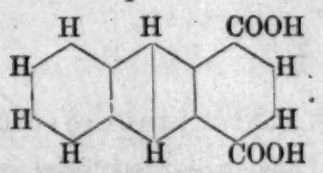
Berechnet für $C_{16}H_6O_6Pb$:
41,3% Pb.

Silbersalz $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2\langle{COOAg \atop COOAg}$. Entsteht durch Zusatz von Silbernitratlösung zur Lösung des neutralen Ammoniumsalzes als gelbrother Niederschlag, welcher sich leicht in Ammoniakflüssigkeit, kaum in Wasser und Alkohol löst.

Angewandte Substanz: 0,1842 Grm.
Gefunden: 0,0783 Ag = 42,5% Ag.

Berechnet für $C_{16}H_6O_6Ag_2$:
42,4% Ag.

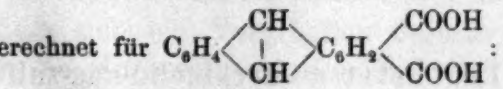
Anthracen-p-dicarbonsäure:



Die Anthracen-p-dicarbonsäure, aus der Chinondicarbonsäure durch Reduction nach dem gleichen Verfahren wie ihre Isomeren erhalten, wird aus ihrer rohen ammoniakalischen

Lösung durch Salzsäure als grünbrauner, anfangs gallertartiger Niederschlag erhalten. Der heisse ammoniakalische Auszug enthält ausserdem einen laktonartigen Körper, welcher sich während des Erkaltens in braunen Flocken absetzt; man filtrirt die erkaltete Lösung und fällt jetzt erst durch Ansäuern die Dicarbonsäure aus. Dieselbe ist in Wasser spurenweise, in Alkohol ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Verdunsten als hellbraunes Krystallpulver ab; der Schmelzpunkt (unscharf) liegt bei 320°.

Angewandte Substanz: 0,1810 Grm.
Gefunden: 0,4778 Grm. CO_2 = 0,1303 Grm. C = 72,0 % C.
0,0637 Grm. H_2O = 0,0071 Grm. H = 3,9 % H.

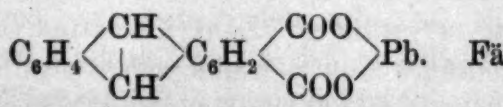
Berechnet für  :

72,2 % C
3,8 „ H.

Neutrale Salze der Anthracen-p-dicarbonsäure.

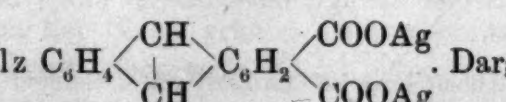
Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser und wurden nicht krystallisirt erhalten; ihre Lösungen fluoresciren stark blau oder blaugrün.

Das Calciumsalz entsteht durch Fällung einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium als brauner Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist; in verdünnten Lösungen bildet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen.

Bleisalz  . Fällt als gelbgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus durch Zusatz von Bleiacetat zum Ammoniumsalze.

Angewandte Substanz: 0,1218 Grm.
Gefunden: 0,0784 Grm. $PbSO_4$ = 0,0535 Grm. Pb = 43,6 Grm. Pb.

Berechnet für $C_{16}H_8O_4Pb$:
43,8 % Pb.

Silbersalz  . Dargestellt durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat; gelbbrauner, in

Wasser unlöslicher Niederschlag; färbt sich am Lichte rasch sepiabraun; beim Erhitzen liefert es kein Sublimat von Anthracen.

Angewandte Substanz: 0,1103 Grm.
Gefunden: 0,0499 Grm. Ag = 45,2 % Ag.

Berechnet für $C_{16}H_8O_4Ag_2$:
45,0 % Ag.

(Schluss folgt).

XLVIII. Ueber o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure;

von

Ad. Claus und M. Posselt.[1])

Von Oxychinolinsulfonsäuren finden sich bis jetzt in unserer Literatur nur drei erwähnt: Zwei von La Coste und Valeur[2]), aus Chinolindisulfonsäuren durch Verschmelzen mit Natron, und eine von Riemerschmid[3]), durch Sulfoniren von β-Oxychinolin dargestellt. Ueber die Stellungsbeziehungen ist von keiner der drei etwas bekannt.

Wir beabsichtigten nun, durch Synthese aus den Amidophenolsulfonsäuren Oxychinolinsulfonsäuren bekannter Constitution darzustellen und deren Untersuchung, welche mancherlei Interesse bot, zu verfolgen. Zunächst hatten wir uns o-Amidophenol-p-sulfonsäure und p-Amidophenol-o-sulfonsäure in den nöthigen Mengen beschafft, machten aber bei unsern Versuchen die Erfahrung, dass die gewünschten Synthesen nicht ausführbar sind, sondern dass bei der Reaction die Sulfongruppen abgespalten werden, und daher im ersteren Fall o-Oxychinolin, im zweiten Fall p-Oxychinolin entsteht. — Ob auch bei anderen Stellungsbeziehungen der Sulfongruppen diese Abspaltung immer erfolgt, oder ob sie unter bestimmten Um-

---

[1]) Diese Abhandlung ist der Red. am 4. October 1889 zugegangen. D. Red.

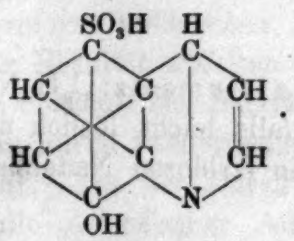
[2]) Ber. **19**, 996; **20**, 100. [3]) Das. **16**, 724.

ständen unterbleibt, das haben wir nicht weiter verfolgt, sondern es an diesen ungünstigen Erfahrungen genug sein lassen.

---

o-Oxychinolin wird von Schwefelsäure leicht in der Kälte sulfonirt, und man verfährt zur Darstellung der Monosulfonsäure am besten so, dass man 1 Thl. Oxychinolin in 6 bis 8 Thle. durch Kältemischung abgekühlte, rauchende Schwefelsäure nach und nach einträgt. Lässt man noch 24 Stunden stehen, so ist die Sulfonirung eine vollständige, und man erhält nach dem Eingiessen des Produktes in kaltes Wasser eine reichliche Ausscheidung feiner Nadeln einer einheitlichen Sulfonsäure. In den Mutterlaugen ist nur noch sehr wenig enthalten, so dass sich ein Verarbeiten derselben nicht verlohnt. Eine zweite Monosulfonsäure entsteht bei diesem Verfahren nicht. — Erst wenn man die Sulfonirungsmasse erwärmt, wird eine Oxychinolindisulfonsäure gebildet.

o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure:



wird durch Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten. Sie ist schwer löslich in Wasser, leichter löst sie sich in Alkohol, Essigsäure, verdünnter Salzsäure, unlöslich ist sie dagegen in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn etc. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° vollständig verlieren; sie haben keinen Schmelzpunkt, sondern fangen bei einer Temperatur von etwa 270° an sich zu zersetzen. — Mit Diazoverbindungen bildet sie rothe Farbstoffe, wodurch sie sich von andern Oxychinolinsulfonsäuren unterscheidet. — Eisenchlorid färbt eine verdünnte Lösung der Säure grün — Eisenoxydulsulfat erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag.

	Ber. f. $C_9H_5(OH)N.SO_3H+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,4	7,2 %.

Für die wasserfreie Säure:

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,0	48,21 %
H	3,11	3,38 „
N	6,22	6,04 „
S	14,22	14,24 „

Die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure charakterisirt sich in ihren Salzen als zweibasische Säure, die neutrale und basische Salze, wenigstens mit den Alkalien, bildet; die ersteren entstehen durch Neutralisation der Säure mit den kohlensauren Salzen, die letzteren durch Absättigen mit den freien Alkalien.

Das neutrale Natriumsalz: $C_9H_5N.OH.SO_3Na + H_2O$, bildet schön ausgebildete, farblose, grosse Krystalle des monosymmetrischen Systems, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und beim Aufbewahren verwittern. Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,79	6,6 %.

Das basische Natriumsalz: $C_9H_5N.ONa.SO_3Na + 2H_2O$, ist in Wasser gleichfalls leicht löslich und in Alkohol unlöslich: es krystallisirt in farblosen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
$2H_2O$	11,8	11,6 %.

Das neutrale Kaliumsalz: $C_9H_5N.OH.SO_3K + H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich, krystallisirt in prachtvollen, farblosen, grossen Krystallen des hexagonalen Systems, die, wie Calcitkrystalle, nach dem Rhomboëder spaltbar sind und nicht verwittern.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,4	6,2 %.

Das basische Kaliumsalz: $C_9H_5N.OK.SO_3K. + 3H_2O$, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich und krystallisirt beim langsamen Eindunsten der wässerigen Lösung in sehr schönen, farblosen, fluorescirenden monoklinen Säulen, die bis über Zolllänge erhalten werden. Das Salz verwittert nicht.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	15,21	15,03 %.

Das neutrale Baryumsalz: $(C_9H_5N.OH.SO_3)_2.Ba+H_2O$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in farblosen kleinen Nadeln; in Alkohol ist es unlöslich.

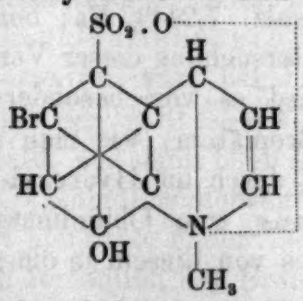
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,9	2,78 %.

Das Calciumsalz: $(C_9H_5N.OH.SO_3)_2.Ca+H_2O$, krystallisirt in feinen, in Wasser schwer löslichen, kleinen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,5	3,38 %.

Das Silbersalz, das als weisser, bald sich färbender Niederschlag aus den neutralen Salzen durch Silbernitrat gefällt wird, setzt sich mit Jodmethyl beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° nur schlecht um. Ein Ester bildet sich dabei nicht; und die Ausbeute an dem offenbar ein Betaïn repräsentirenden, in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether und Chloroform unlöslichen Produkt ist äusserst gering. — Ein besseres Resultat erhielten wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf in concentrirter Salzsäure gelöste Oxychinolinsulfonsäure, nämlich durch zwölfstündiges Erhitzen auf 110° im geschlossenen Rohr. Aus der klaren Flüssigkeit krystallisirten braune Krystalle — offenbar Additionsprodukt, d. h. jodwasserstoffsaures Methylsulfonbetaïn —, aus denen durch Zuersetzen mit Natronlauge

das Methyl-o-oxychinolin-ana-Sulfonbetaïn:



,

in Form feiner Nadeln erhalten wird, die, ohne zu schmelzen, bei etwa 250° anfangen sich zu zersetzen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,20	50,08 %
H	3,76	3,84 „.

Diese Oxychinolinsulfonsäure unterscheidet sich also von den Bromchinolinsulfonsäuren wesentlich dadurch, dass sie, wie die einfache Chinolin-m-, -p- und -ana-Sulfonsäure, ein Betaïn und keinen Ester bildet.

Die Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure ist deshalb von Interesse, weil es gelingt, wie bei den meisten einfacheren Sulfonsäuren der Benzolreihe, einerseits die Säure als solche zu bromiren, andererseits auch die Sulfongruppe durch Jod zu eliminiren.

Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure entsteht, wenn man eine wässerige Lösung der freien Säure oder ihres neutralen Natrium- oder Kaliumsalzes in der Kälte mit der Auflösung von einem Molekül Brom in Eisessig unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt. — Die freie Säure in dem einen Fall, das Natriumsalz im anderen Falle werden in kleinen, gelben Krystallen erhalten.

Die freie Säure ist in Wasser ziemlich, in Alkohol noch leichter löslich. Die Krystalle, die kleine Säulchen oder Nadeln sind, enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das sie bei 120° verlieren; beim Erhitzen auf höhere Temperaturen schmelzen sie nicht, sondern fangen gegen 280° an sich zu zersetzen.

	Ber. f. $C_9H_4BrN.OH.SO_3H+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,9	5,8 %.

Die entwässerte Säure liess finden: 26,1 % Br; berechnet 26,3 %. Das erwähnte Natriumsalz: 7,21 % Na; berechnet 7,01 %. —

Die eingehende Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt; namentlich wird es von besonderem Interesse sein, festzustellen, ob das Bromatom, wie man einerseits erwarten könnte, der Orientirung durch die Hydroxyl- und Sulfongruppe folgend, die m-Stellung zum Chinolinstickstoffatom eingenommen hat, oder ob es von diesem in die γ-Stellung orientirt ist.

Trägt man in die wässerige Lösung der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure Brom direct ein, indem man es langsam zutropfen lässt, so scheidet sich bald ein gelber Niederschlag aus, dessen

Menge zunimmt, bis 2 Mol. Brom auf 1 Mol. der Säure zugegeben sind. — Das so entstandene Produkt ist:

Dibrom-o-oxychinolin: $C_9H_4Br_2N.OH$, und dasselbe entsteht immer, auch wenn man weniger als 2 Mol. Brom anwendet; dann bleibt eben ein entsprechender Theil der Sulfonsäure unverändert. Ein der Sulfonsäure entsprechendes Monobrom-o-oxychinolin, also ana-Brom-o-oxychinolin, darzustellen, scheint nicht zu gelingen. — Das Dibromoxychinolin, in welchem jedenfalls eins der Bromatome die ana-Stellung einnimmt, und in dem also nur noch der Ort für das zweite Bromatom zu bestimmen ist, krystallisirt nach dem Reinigen in glänzenden, farblosen Nadeln, die bei 196° (uncorr.) schmelzen; in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig etc. löslich, ebenso in concentrirten Säuren, unlöslich aber in Wasser und Ligroïn, sublimirt die Verbindung in feinen, glänzenden, farblosen Nadeln von gleichem Schmelzpunkt.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	52,64	52,53 %.

Auch die weitere Untersuchung dieser Verbindung wird vorbehalten.

Um die Stellung der Sulfongruppe in der oben beschriebenen Sulfonsäure des o-Oxychinolins nachzuweisen, schien uns der einfachste Weg gegeben zu sein, wenn es gelingt, die Hydroxylgruppe durch Brom zu ersetzen, und so also die Oxychinolinsulfonsäure in die entsprechende Bromchinolinsulfonsäure überzuführen. Denn zunächst ist einmal die o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure, welche hier aller Voraussicht nach zu erwarten war, bekannt, nämlich von Lellmann auf dem Wege der Synthese aus p-Brom-m-amidobenzolsulfonsäure dargestellt, und dann blieb ja, wenn wider Erwarten mit dieser die aus Oxychinolinsulfonsäure entstehende Bromsulfonsäure sich nicht identisch finden lassen sollte, noch immer die Aussicht, durch Reduction der Bromchinolinsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure zu einer bekannten Hydrochinolinsulfonsäure zu gelangen und auf diesem Umwege die Ortsbestimmung zu erreichen.

Die Umsetzung der Oxychinolinsulfonsäure mit Phosphor-

pentabromid geht in der gewünschten Weise glatt vor sich, wenn man die gut entwässerte Säure mit 2 Mol. Pentabromid innig mengt und das Gemisch, zuletzt unter Durchleitung eines trockenen Luftstromes, in einem Fractionirungskolben auf dem Oelbad auf 130°—140° erhitzt. Aus der Reactionsmasse gewinnt man durch Umkrystallisiren aus Chloroform und schliesslich aus Alkohol eine in kleinen, gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, die ihrer Analyse und ihren Eigenschaften nach (gefunden: Brom = 45,35 %, berechnet: 45,58 %)

Bromchinolinsulfonbromid: $C_9H_5BrN.SO_2.Br$ ist. — Diese Verbindung zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff und

o-Bromchinolin-ana-sulfonsäure,

welche sich in allen ihren Eigenschaften mit der von Lellmann[1]) beschriebenen Säure übereinstimmend zeigt. Sie krystallisirt in kleinen, schwachgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

	Ber. f. $C_9H_5BrN.SO_3H+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,88	5,62 %
Br	26,14	25,76 „
S	10,5	10,91 „.

Das Calciumsalz krystallisirt in farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche $6^1/_2$ Mol. H_2O enthalten.

	Ber. f. $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ca+6^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	15,8	15,78 %.
	Berechnet für wasserfreies Salz:	Gefunden:
Ca	6,51	6,34 %.

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure ergab mit unzweifelhafter Schärfe Hydrochinolin-ana-sulfonsäure. Und damit ist denn der Stellungsnachweis für die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure mit aller Sicherheit geliefert.

Bei den vorstehend erwähnten Versuchen über die Einwirkung von Phosphorbromid auf die Oxychinolinsulfonsäure war es uns von Interesse, festzustellen, bei welcher Temperatur es gelingen würde, mittelst dieses Reagens auch die Sulfon-

[1]) Ber. 20, 3086.

gruppe durch Brom zu ersetzen. Unsere Versuche haben ergeben, dass bis zu 160° eine solche Reaction nicht eintritt; bis zu dieser Temperatur entsteht immer, auch wenn man einen grossen Ueberschuss von Bromphosphor anwendet, nur Bromchinolinsulfonbromid. Erst beim Erhitzen über 160° erfolgt die Ersetzung der Sulfongruppe durch Brom, aber gleichzeitig wird auch immer noch ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Man erhält also ein Tribromchinolin, und zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man am besten 1 Mol. Säure mit $4^1/_2$ Mol. Phosphorpentabromid im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 160°—170°. Das erhaltene Tribromchinolin krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 168° (uncorr.) schmelzen. Dasselbe Tribromchinolin entsteht auch aus dem oben beschriebenen Dibromoxychinolin durch Erhitzen mit Phosphorpentabromid. Von besonderem Interesse wird es sein, nachzuweisen, ob es mit dem ebenfalls bei 169° schmelzenden Tribromchinolin identisch ist, welches kürzlich von Claus und Welter[1]) genauer untersucht worden ist, und welches durch Weiterbromiren aus dem γ-Bromchinolin entsteht. Es würde dann wohl der Stellungsnachweis für dieses Tribromchinolin als o-ana-γ-Tribromderivat geliefert sein; doch mögen diese Betrachtungen einer demnächst abzuschliessenden Mittheilung einer grösseren Reihe von Untersuchungen über Tribromchinoline vorbehalten bleiben.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhielten wir, den vorstehend beschriebenen Versuchen ganz analog, die folgenden Verbindungen, die hier nur kurz Erwähnung finden mögen, weil sie vielleicht für andere Untersuchungen über Chlorchinolinderivate von Nutzen sein können.

o-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid, kleine, farblose Nadeln, zersetzen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. (Gef. 27,31 % Cl, ber. 27,10 %.)

o-Chlorchinolin-ana-sulfamid, kleine, farblose Nadeln, ohne Schmelzpunkt, löslich in Chloroform, Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure, farblose Krystall-

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 388.

nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser, krystallisiren am besten aus verdünnter Salzsäure; enthalten 1 Mol. H_2O, haben keinen Schmelzpunkt, zersetzen sich gegen 280° und geben mit Diazoverbindungen rothe Farbstoffe.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,6	14,37 %.

Trichlorchinolin, feine, farblose Nadeln; Schmelzp. 68° (uncorr.).

Durch Verschmelzen mit Kali liefert die Oxychinolinsulfonsäure ein Dioxychinolin, welches als

o-ana-Dioxychinolin anzusprechen sein dürfte. Die Umsetzungstemperatur bei der Kalischmelze liegt oberhalb 250°. Die in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und in Säuren, schwerer in Benzol und Chloroform, nicht in Wasser. Sie schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über 270°.

	Ber. f. $C_9H_5N.(OH)_2$:	Gefunden:
C	67,08	67,23 %
H	4,35	4,65 „.

---

o-Oxychinolin-disulfonsäure. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf o-Oxychinolin unter Erwärmen wird leicht eine (oder mehrere?) Disulfonsäure gebildet. Unsere darauf bezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Führt man das Sulfoniren unter Erwärmen auf etwa 130° aus, so erhält man eine in Wasser leicht lösliche Disulfonsäure, die man durch Ueberführen in das Barytsalz gewinnt. Sie krystallisirt in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen, die in ihrer Form an Rhodanammonium erinnern. Diese Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 120° leicht abgeben.

	Ber. f. $C_9H_4N.OH.(SO_3H)_2+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,5	5,4 %.

Die Säure schmilzt nicht, sondern zersetzt sich beim Erhitzen gegen 280°. — Mit Diazoverbindungen combinirt sie sich nicht zu rothen Farbstoffen. (Gefunden S = 20,8 %, berechnet S = 20,9 %.)

Die weitere Untersuchung dieser Säure wird fortgesetzt.

Auch das p-Oxychinolin haben wir der Sulfonirung unterworfen und zunächst eine dabei in der Kälte entstehende p-Oxychinolin-sulfonsäure untersucht.[1]) Da jedoch diese Untersuchungen noch nicht so weit gelangt sind, um den Stellnngsnachweis für die Sulfongruppe zu ergeben, so soll die nähere Beschreibung bis zur Beendigung der darauf bezüglichen Studien verschoben bleiben.

Schliesslich sei noch einer Reaction hier vorläufig kurz erwähnt: Trägt man die Oxychinolinsulfonsäuren in kalte, rauchende Salpetersäure und lässt die Gemische 24 Stunden stehen, so ist die Sulfongruppe als Schwefelsäure ausgeschieden und

Dinitro-oxychinoline sind, wie die Analysen ergeben, entstanden. Es sind das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Wasser etc., unlösliche Verbindungen, die am besten aus Eisessig umkrystallisirt werden. Sie bilden gelbe Nadeln oder auch grössere Kryställchen, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern beim Erhitzen gegen 260°—270° Zersetzung erleiden. Mit den kohlensauren Alkalien liefern sie gut krystallisirende Salze.

	Ber. f. $C_9H_4N.OH.(NO_2)_2$:	Gefunden:
C	45,91	45,71 %
H	2,12	2,06 „
N	17,87	17,58 %—17,61 %.

XLIX. Ueber α-Bromchinolin;

von

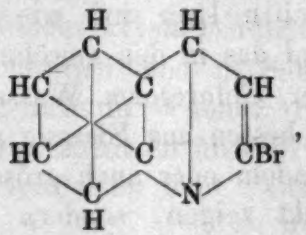
Ad. Claus und G. Pollitz.

Die Darstellung des α-Bromchinolins aus Carbostyril gelingt, wenn man einen Theil des letzteren mit drei Theilen frischbereiteten Phosphorpentabromids innig mengt und das Gemisch 3—4 Stunden unter beständigem Durchleiten eines Stromes von trockner Kohlensäure auf 120°—130° erhitzt.

[1]) Vergl. Posselt: Inaug.-Dissert. Freiburg 1889.

Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sich sonst, auch so schon immer entstehende, höher gebromte Produkte in grösseren Mengen bilden. Zur Isolirung des α-Bromchinolins wird das Reactionsprodukt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und wenn man dieselbe zur rechten Zeit, ehe die übergehenden Oeltröpfchen im Kühlrohr fest werden, unterbricht, so gelingt es schon durch einmalige fractionirte Destillation mit Wasserdampf das α-Bromchinolin fast ganz rein mit ziemlich scharfem Schmelzpunkt zu erhalten. Die später übergehenden Brom-reicheren Produkte erstarren schon bei der Destillation im Kühlrohr, wir haben sie noch nicht näher untersucht.

Das α-Bromchinolin:



bildet so, wie es mit dem Wasserdampf übergetrieben ist, ein fast farbloses Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man feine, glänzende, vollkommen farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 48°—49° (uncorr.) bestimmt ist. In Aether, Benzol, Chloroform etc. ist das α-Bromchinolin sehr leicht löslich, kaum löst es sich in Wasser, wird aber durch anhaltendes Kochen mit Wasser allmählich zersetzt unter Bildung von Bromwasserstoff und Regeneration von Carbostyril, und daher kommt es, dass man nach der Destillation mit Wasserdampf in dem Destillationsgefäss immer wieder in geringerer oder grösserer Menge Carbostyril ausgeschieden findet. Noch leichter und rascher erfolgt bemerkenswerther Weise dieser Austausch des Broms gegen Hydroxyl durch Kochen mit verdünnten Säuren; daher erhält man aus solchen Lösungen des α-Bromchinolins in Säuren, wenn dieselben einige Zeit gekocht sind, auf Zusatz von Ammoniak keinen Niederschlag mehr, sondern erst nach dem Erkalten krystallisirt Carbostyril aus.

	Ber. f. C_9H_6BrN:	Gefunden:
Br	38,46	38,58 %.

Einfache Salze des α-Bromchinolins konnten wir auch durch Eindunsten der Lösungen in concentrirten Säuren nicht erhalten.

Das Platindoppelsalz: $(C_9H_6BrN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$, fällt als feinkrystallinischer Niederschlag, der aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystallisirt werden kann und dann schöne, orangerothe, derbe Nadeln von der oben gegebenen Zusammensetzung liefert.

	Berechnet;	Gefunden:
H_2O	4,17	4,24 %
Pt	23,78	23,95 „ [1])

Das α-Bromchinolin-Jodmethylat bildet sich schon beim Erwärmen der Componenten auf Wasserbadtemperatur; schneller und mit besserer Ausbeute gelangt man zum Ziel, wenn man Bromchinolin und Jodmethyl in molekularen Mengen im geschlossenen Rohr 1—2 Stunden auf 120° erhitzt. Der entstandene, rothbraune Krystallkuchen wird zuerst mit Aether ausgezogen und dann aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält dann gelbe, kleine Nädelchen von intensiv bitterem Geschmack, die sich zu einem Filz zusammenpressen, aber selbst beim vorsichtigsten Krystallisiren nicht in grösseren Formen erhalten werden können. Beim Erhitzen fangen sie bei 210° an Zersetzung zu erleiden. — Durch Behandeln ihrer wässrigen Lösung mit Chlorsilber entsteht

das Chlormethylat, das in Wasser sehr leicht löslich ist und in kleinen, spiessigen, zu undurchsichtigen, derben Aggregaten gruppirten Prismen krystallisirt, die bei 110° unter langsamer Zersetzung zu schmelzen beginnen. Dieses Chlormethylat bildet

das Platindoppelsalz: $(C_9H_6BrN.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$, das aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als gelbes Pulver gefällt wird, aus heisser Salzsäure beim Umkrystallisiren in langen, seidenglänzenden, orangegelben Nadeln anschiesst. Dieselben schmelzen unter Zersetzung und Schwarzfärbung bei 220°.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	22,09	21,93 %.

---

[1]) Für die wasserfreie Verbindung.

Das α-Bromchinolin scheint für die Einwirkung von Salpetersäure, resp. von Nitrirungsgemischen sehr empfindlich zu sein. Bei Zimmertemperatur erfolgt schon tiefergreifende Reaction, es tritt schon Ausscheidung von Brom ein, wir haben aber diese Reaction vor der Hand nicht weiter verfolgt. Trägt man hingegen α-Bromchinolin unter guter Kühlung in ein Gemisch von 10 Theilen Schwefelsäure und 3 Theilen Salpetersäure vorsichtig ein, dann erfolgt ohne tiefergehende Zersetzung einfache Nitrirung, und es entsteht ein Gemenge von mehreren Mononitro-α-bromchinolinen, von denen wir drei isolirt und bestimmt haben. Im Ganzen ist diese Trennung der isomeren Nitroprodukte keine leichte und einfache. Sie gelingt nur durch oft wiederholtes fractionirtes Umkrystallieren, am besten aus 50 procent. Weingeist. — Als am schwersten löslich fällt aus der heissen weingeistigen Lösung

I. Nitro-α-bromchinolin in kleinen, weissen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 244° (uncorr.) schmelzen.

Die beiden andern Nitro-α-bromchinoline bilden gern Mischkrystalle, welche den constanten Schmelzp. 133° (uncorr.) zeigen, aber sich zerlegen lassen in

II. Nitro-α-bromchinolin vom Schmelzp. 146° (uncorr.), welches in wasserhellen, glänzenden Prismen oder Tafeln krystallisirt und bei ungefähr 225°—228° unzersetzt destillirt; und in

III. Nitro-α-bromchinolin vom Schmelzp. 111° (uncorr.), welches in hellgelben Blättchen und in Nadeln aus Alkohol krystallisirt.

Alle drei Nitro-α-bromchinoline vermögen nicht mehr mit Jodmethyl Additionsprodukte zu geben, und werden durch Kochen mit Säuren oder Wasser, namentlich leicht durch concentrirte Salzsäure in Nitrocarbostyrile unter Bromwasserstoffbildung umgewandelt. Für diese drei Nitrocarbostyrile ergaben sich in der Reihenfolge, wie sie den oben angeführten Nitrobromchinolinen entsprechen, die Eigenschaften und Schmelzpunkte folgendermassen:

I. Schneeweisse Nadeln, die bei 283° (uncorr.) schmelzen und leicht sublimiren; verwandeln sich beim Stehen unter

Alkohol in schön ausgebildete, stark lichtbrechende Krystalle, die unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen erscheinen. Das Kalisalz bildet gelbe Nadeln.

II. Gelbe, stark lichtbrechende, vierseitige Prismen, welche bei 163° (uncorr.) schmelzen; in Wasser und kaltem Alkohol kaum, auch in Aether schwer löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
C	56,84	57,35 %
H	3,15	3,16 „
N	14,74	14,97 „.

Das Kaliumsalz bildet schöne, orangerothe, wasserhaltige Blättchen,

das Natriumsalz etwas hellere, orangerothe Nadeln mit Krystallwasser.

Das salzsaure Salz krystallisirt in gelben, kurzen, an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur verwitternden Krystallen, die bei 159°—160° schmelzen.

Das Platindoppelsalz:

$$(C_9H_5(NO_2)(OH)N.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O,$$

bildet stark verwachsene, anscheinend prismatische Krystalle von tiefrother Farbe, aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirbar.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	1,92	1,87 %
Pt	24,9	24,66 „.

III. Kleine, hellgelbe Nadeln, die unter Zersetzung und Schwarzfärbung scharf bei 302° (uncorr.) schmelzen.

Das Kaliumsalz bildet kleine, citronengelbe Nadeln, die unter Umständen in Krystalle von orangerother Farbe übergehen und dann ein anderes Nitrocarbostyril (Schmelzp. 149°—150°?) zu enthalten scheinen.

In welcher Beziehung diese drei Nitrocarbostyrile zu den von Friedländer und Lazarus[1]) beschriebenen drei Isomeren stehen, müssen erst noch weitere Untersuchungen aufklären, die aber voraussichtlich nicht so leicht zum Ziele führen werden, da diese Verbindungen gar mannichfaltigen Umlagerungen gern anheimfallen.

[1]) Ann. Chem. 229, 245.

Ist das α-Bromchinolin einerseits der sulfonirenden Einwirkung der Schwefelsäure im Ganzen nicht leicht zugänglich, insofern selbst von rauchender Schwefelsäure bei 100° kaum eine Sulfonirung erreicht wird, so muss doch andererseits zur Darstellung der Sulfonsäure vorsichtig verfahren werden, da beim Erwärmen auf 170° schon tiefer gehende Zersetzungen erfolgen. — Wir haben bis jetzt nur eine Sulfonsäure des α-Bromchinolins darstellen können und diese erhält man am besten, indem man einen Gewichtstheil Bromchinolin in 10 Thle. einer 40% Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure unter vorsichtigem Umschütteln einträgt und dieses Gemisch 8 Stunden im Oelbad auf 120°—130° erhitzt. Das abgekühlte Reactionsprodukt wird dann in die 10fache Menge Eiswasser vorsichtig eingetropft und diese Lösung möglichst unter Vermeidung jeder Erwärmung mit geschlämmten Aetzbaryt neutralisirt. Bei dem Eindampfen des Barytsalzes ist keine besondere Vorsicht mehr nöthig.

Die α-Bromchinolinsulfonsäure krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung in kleinen, farblosen Nädelchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich sind; beim lebhaften Kochen der Lösungen tritt leicht Zersetzung ein, indem Bromwasserstoff und Schwefelsäure abgeschieden wird; daher ist beim Eindampfen Vorsicht anzuwenden. Beim nahezu vollständigen Eindunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt die Säure in Form kleiner, wasserklarer, innig gruppirter Nadeln, die bei 288°—290° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen, aber schon bei 190° sich in der Capillare zu bräunen beginnen.

Das Kaliumsalz, $C_9H_5BrN.SO_3K + 2H_2O$, ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich, und krystallisirt aus ersterem in langen, glänzenden, farblosen, dünnen Nadeln, aus Alkohol in langen, biegsamen, weissen Blättchen. Es giebt seinen Wassergehalt auch bei 140° noch nicht vollständig ab, beginnt aber bei dieser Temperatur bereits tiefergehende Zersetzung zu erleiden.

	Ber. f. $C_9H_5BrN.SO_3K+2H_2O$:	Gefunden:
Br	22,09	22,06 %
S	8,84	7,97 „ .

Das Baryumsalz, $(C_9H_5BrN.SO_3)_2.Ba + 2^1/_2 H_2O$, ebenfalls sehr leicht löslich, krystallisirt aus der sehr concentrirten, wässrigen Lösung in weissen, aus kleinen, zusammengeballten Nädelchen bestehenden Körnern und scheidet sich aus Alkohol als Gallerte ab.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,95	5,94 %
Ba	18,10	18,19 „ .

Das Kupfersalz krystallisirt aus Wasser in glänzenden, hellgrünen Blättchen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich prachtvoll ausgebildete, grosse, blaue Krystalle aus, die beim Erhitzen auf dem Platinblech zuerst schwarz werden, dann sich stark aufblähen und verbrennen.

Das Silbersalz, $C_9H_5BrN.SO_3Ag + H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser reichlich löslich, und krystallisirt beim Erkalten in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln, die an die Formen des Silberacetates erinnern. Das Krystallwasser wird beim Erhitzen auf 110° vollständig abgegeben, wobei die Krystalle verwittern.

	Ber. f. $C_9H_5BrN.SO_3Ag+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,35	4,20 %—4,68 %
	Für $C_9H_5BrN.SO_3Ag$:	Gefunden:
Ag	27,34	27,01 %.

Mit Halogenalkylen setzt sich das Silbersalz zu den Estern um, nicht zu Betaïnen.

Methylester und Aethylester bilden beide kleine, in Aether lösliche Nadeln. Der erstere schmilzt bei 190°, der letztere bei 135° (uncorr.).

Durch Brom wird die wässrige Lösung der α-Bromchinolinsulfonsäure so zersetzt, dass sich Tribromchinolin bildet; am reichlichsten wird die Ausbeute, wenn man die verdünnte wässrige Lösung der Säure (5 Grm. in etwa $1^1/_2$ Ltr.) auf dem Wasserbade erwärmt und langsam einen Ueberschuss von Brom zutropfen lässt.

Das Tribromchinolin bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 247°—248° (uncorr.) zu einem braunen Oel schmelzen,

welches wieder zu einer weissen Krystallmasse erstarrt; es sublimirt in feinen, verfilzten Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	65,57	65,35 %.

Das Tribromchinolin krystallisirt aus Eisessig in langen, glänzenden, farblosen Nadeln, welche 1 Mol. Krystallessig enthalten, den sie beim Erhitzen auf 100° vollständig verlieren, aber allmählich, auch beim Liegen an der Luft, unter Verwittern abgeben.

	Ber. f. $C_9H_4Br_3N+C_2H_4O_2$:	Gefunden:
$C_2H_4O_2$	14,08	14,48 %.

Zum Nachweis der Stellung, welche die Sulfongruppe beim Sulfoniren des α-Bromchinolins eingenommen hat, haben wir die α-Bromchinolinsulfonsäure der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Bisher sind wir aber bei diesen Versuchen noch zu keinem Resultat gelangt; es scheinen sich eigenthümliche Schwierigkeiten entgenzustellen, die wohl daher rühren mögen, dass in einem Theil der Säure das Brom nicht durch Wasserstoff, sondern durch Hydroxyl ersetzt wird, so dass nun eine Hydroxychinolinsulfonsäure entsteht, dass auch vielleicht in einem Theil der Säure die Sulfongruppe abgespalten wird, und so wieder andere Produkte gebildet werden. In der That erhielten wir bei verschiedener Ausführung der Versuche sehr verschieden aussehende Produkte, die sich auch immer sofort als nicht einheitliche Substanzen zu erkennen gaben. — Es wird also nöthig sein, mit grösseren Quantitäten die Reaction zu wiederholen.

L. Ueber Di-β-naphtylen-ketonoxyd;

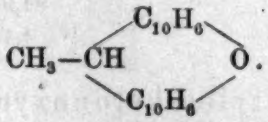
von

Ad. Claus und W. Ruppel.

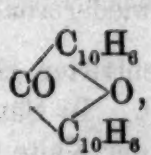
Wenn β-Naphtol mit Acetaldehyd unter der Einwirkung von Salzsäuregas condensirt wird, so entsteht nach den Untersuchungen von Wesener[1]) in sehr guter Ausbeute das zuerst

[1]) Wesener: Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1888.

von Claisen[1]) dargestellte Aethyliden-di-β-naphtylen-oxyd,



Im Gegensatz zu den, bei der gleichen Reaction aus Phenol[2]) und α-Naphtol entstehenden, Aethyliden-diphenoyl und di-α-naphtoyl[3]), welche bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln stets tieferer Zersetzung anheimfallen, erhält man nach den Untersuchungen von Claus und Wesener[4]) aus dem Aethyliden-di-β-naphtylen-oxyd durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ein directes Oxydationsprodukt, insofern von dem Aethylidenrest die Methylgruppe zu Kohlensäure und Wasser, die Methingruppe zu Wasser und zu einem Carbonylrest oxydirt wird, welch' letzterer mit dem zweiwerthigen Di-β-naphtylen-oxydrest verbunden bleibt. Die neue Verbindung ist also ein Keton und in Analogie zu dem Di-phenylen-ketonoxyd haben wir sie

Di-β-naphtylen-ketonoxyd:  , genannt. Zur Darstellung werden 10 Grm. der Aethylidenverbindung in 150 Grm. siedendem Eisessig aufgelöst, sodann nach und nach 15 Grm. Chromsäure in 100 Grm. Eisessig eingetragen und etwa noch 10 Minuten lang gekocht, bis unter stürmischer Kohlensäureentwicklung die Farbe der Lösung dunkelgrün geworden ist. Nach dem Erkalten scheiden sich feine, gelbe Kryställchen ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Eisessig als leichte, graue, silberglänzende Blättchen mit dem Schmelzp. 149° (uncorr.) erhalten werden. Die Verbindung sublimirt erst in höherer Temperatur und bildet dabei feine Nadeln, welche einzeln betrachtet fast farblos erscheinen, in zusammengelagerter Masse aber auch wieder die gelblich-graue Färbung zeigen.

---

[1]) Ann. Chem. **237**, 270.

[2]) Claus u. Trainer: Ber. **19**, 3004.

[3]) Die Reste der Phenole, welche nach Abzug eines Benzolwasserstoffatomes bleiben, nennen wir Phenoyle; also α-Naphtoyl etc.

[4]) Wesener: Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1888.

	Berechnet für $C_{21}H_{12}O_2$:	Gefunden: Wesener:	Ruppel:
C	85,1	84,93	84,76 %
H	4,05	4,15	4,19 „ .

Das Di-β-naphtylen-ketonoxyd löst sich leicht in Chloroform, Aceton und Benzol, sowie in siedendem Eisessig und Alkohol auf; in kaltem Eisessig, Alkohol und Aether ist es nur sehr wenig, in Wasser gar nicht löslich. — Verdünnte Säuren sind ohne jede Einwirkung, ebenso concentrirte Salzsäure; und mit alkoholischer Kalilauge kann die Verbindung im geschlossenen Rohr bis auf 130° [1]) erhitzt werden, ohne irgend Veränderung zu erleiden. Auch in den übrigen Reactionen, die wir eingehender studirt haben, zeigt es sich dem Diphenylen-ketonoxyd vollkommen analog.

Mit Phenylhydrazin geht das Ketonoxyd eine krystallisirende Verbindung nicht ein; bei allen Versuchen, eine solche zu erzielen, wurde immer nur das unveränderte Ausgangsmaterial wiedererhalten.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Ketonoxyd leicht nitrirt. In Säure vom spec. Gew. 1,4 löst sich die Verbindung in der Kälte mit gelber Farbe leicht auf, und diese Lösung ist, wenn sie unter schwacher Kühlung stehen bleibt, nach etwa einer Stunde tiefdunkelroth. Giesst man nun in Wasser, so fällt ein schwach gelb gefärbtes Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser mehr hellgrau gefärbt erscheint. Es ist dieses Produkt ein

Dinitro-Dinaphtylenketonoxyd, welches in diesem amorphen Zustand bei 268°, ohne eigentlich wirklich zu schmelzen, zusammenballt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist diese Nitroverbindung unlöslich, in den concentrirten Säuren löst sie sich leicht und fällt durch Wasser wieder als fast weisses Pulver. Nur Nitrobenzol haben wir als passendes Lösungsmittel aufgefunden, aus dem man Krystalle erhält, wenn man die etwa 80° heisse Lösung mit der passenden Menge Alkohol versetzt. Es scheiden sich dann zu warzen-

[1]) Die Versuche, durch Schmelzen mit Kali oder durch Erhitzen auf höhere Temperatur mit alkoholischer Kalilauge die Dihydroxylverbindung darzustellen, sind noch nicht beendigt.

ähnlichen Aggregaten combinirte Blättchen ab, deren Schmelzpunkt 275° (uncorr.) ist.

	Ber. f. $C_{21}H_{10}N_2O_6$:	Gefunden:
C	65,28	65,1 %
H	2,59	2,72 „
N	7,25	7,39 „ .

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure tritt Reduction der Nitrogruppen ein, und man erhält Kryställchen vom Schmelzp. 182°, die ihrem Verhalten nach eine Amidoverbindung zu repräsentiren scheinen, aber noch nicht weiter untersucht sind.

Durch englische Schwefelsäure wird das Dinaphtylenketonoxyd leicht beim Erwärmen auf dem Wasserbad sulfonirt: Und zwar entsteht dabei eine Disulfonsäure. Wir haben bis jetzt nur das Baryumsalz untersucht; dasselbe ist leicht löslich in Wasser und bildet kleine, gelbliche Krystalle, die folgender Formel entsprechen:

$$C_{21}H_{10}O_2 . (SO_3)_2 . Ba + H_2O.$$

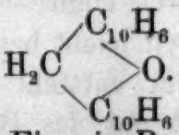
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,9	2,8 %
Ba	22,5	22,4 „ .

Brom wirkt in der Kälte auf das Ketonoxyd nicht ein, kocht man aber die Lösung des letzteren in etwa der 12 fachen Menge Eisessig und tropft während des Kochens am Rückflusskühler etwas mehr als das gleiche Gewicht Brom langsam zu, so tritt, wie sofort an der Entwickelung von Bromwasserstoff erkennbar, Bromirung ein. — Das entstehende Produkt ist in Alkohol fast vollkommen unlöslich und ist der Analyse nach Bibrom-dinaphtylenketonoxyd: $C_{21}H_{10}Br_2O_2$.
Es krystallisirt aus siedendem Eisessig in schönen, stark metallglänzenden Nadeln, deren Schmelzp. 181° (uncorr.) ist. Die Verbindung ist auch in Aether und Aceton leicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	35,24	34,82 %.

Von besonderem Interesse sind die Produkte, welche be der Reduction des Di-β-naphtylen-Ketonoxydes entstehen. Es

gelingt nämlich nicht, dabei eins der Reactionsprodukte, wie man sie aus einem Keton zunächst zu erwarten hat, nämlich ein Pinakon oder einen secundären Alkohol zu erhalten; vielmehr geht die Reduction immer gleich so weit, dass ein Sauerstoffatom durch Wasserstoffatome verdrängt wird, dass also die Carbonylgruppe zu Methylen reducirt wird. Und zwar wird diese Reduction in gleicher Weise erreicht durch Zink und Eisessig unter Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure, durch Zinkstaub und Ammoniak, durch Natriumamalgam und Weingeist, wie auch durch Jodwasserstoff, wenn derselbe vom spez. Gew. 1,9 während 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 160° zur Anwendung kommt — Das erhaltene Produkt ist:

Methylen-di-β-naphtylen-oxyd: 

Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol etc. leicht löslich und bildet kleine, glänzende, gelbliche Nadeln, die bei 165° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	89,36	89,27 %
H	4,96	5,09 „ .

Um den nahen Zusammenhang dieses Methylenderivates mit seiner Muttersubstanz, dem Ketonoxyd, nachzuweisen, wurde die Oxydation ausgeführt. Dieselbe gelingt mittelst Chromsäure in Eisessiglösung ausserordentlich leicht, aber leider nicht glatt derart, dass man das Methylendinaphtylenoxyd quantitativ in das Ketonoxyd überführen könnte; sondern auch bei der vorsichtigsten Leitung der Operation geht wenigstens für einen kleinen Theil des Materials die Oxydation immer über das gewünschte Ziel hinaus und ist nicht ohne schwache Kohlensäureentwickelung auszuführen. Ueber 90 % der theoretischen Berechnung aber kann Ketonoxyd mit Leichtigkeit auf diesem Wege gewonnen werden.

Es blieb schliesslich noch übrig, aus dem Methylendinaphtylenoxyd noch das letzte Sauerstoffatom durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu dem zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, zu dem

Dinaphtylmethan: $H_2C\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_{10}H_7\end{matrix}$,

zu gelangen. Ja es musste eigentlich auffällig erscheinen, dass nicht schon bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Ketonoxyd die Reduction direct zu diesem Kohlenwasserstoff geführt hatte. Unsere Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, haben denn auch ergeben, dass es nur an der energischen Einwirkung des Jodwasserstoffs bei den ersten Reactionen mit diesem Agens gemangelt hatte und dass, wenn man den Jodwasserstoff genügend concentrirt anwendet — am besten in statu nascendi in Form von amorphem Phosphor, Jod und wenig Wasser — und die Reactionstemperatur bis 180° steigert, nicht nur das Methylendinaphtylenoxyd, sondern auch das Ketonoxyd direct zum Kohlenwasserstoff reducirt werden kann.

Das Dinaphtylmethan ist in Benzol und Aceton, ebenso wie in heissem Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt in glitzernden Blättchen, die wir bis jetzt nicht anders als mit einer graugelben Farbe haben erhalten können. Sie schmelzen constant bei 137° (uncorr.).

	Ber. f. $C_{21}H_{16}$:	Gefunden:
C	94,03	93,84 %
H	5,97	6,08 „.

Mit dem einen bekannten Dinaphtylmethan, welches von M. Richter[1]) entdeckt und schon seiner Entstehung aus β-Naphtoësäure nach als die Di-β-Naphtyl-Verbindung festgestellt ist (der Schmelzpunkt ist zu 93° bestimmt), kann unser Dinaphtylmethan offenbar nicht identisch sein.

Unter der Voraussetzung, dass bei der Entstehung der Muttersubstanz — nämlich des Aethyliden-di-β-naphtylen-oxyds — die beiden Naphtalinkerne sich in symmetrischen Stellungen den β-Bindungen des Oxydsauerstoffatomes gegenüber an den Aethylidenrest angelagert hätten, dass also auch — insofern bei keiner der Ueberführungsreactionen Grund zur Annahme einer Umlagerung gegeben ist — unser Dinaphtylmethan die beiden Naphtylreste gleichartig enthalten müsse, würde man zu dem Schlusse gelangen, dass in unserm neuen Präparat

[1]) Ber 13, 1723.

das Di-α-Naphtyl-Methan vorliegen müsste. — Uns will jedoch in diesem Falle die Schlussfolgerung wegen der symmetrischen Anlagerung der beiden Naphtalinreste an den Aldehydrest nicht so einfach, wie in vielen anderen Fällen, erscheinen; denn bei dieser Condensation handelt es sich nicht darum, ob die Reaction unter Austritt von ortho- oder anderständigen Wasserstoffatomen erfolgt, sondern zwischen den orthoständigen β- und α-Stellungen ist hier zu entscheiden.

Wir setzen, um dieser interessanten Frage näher zu treten, die oben kurz beschriebenen Versuche fort und haben auch Versuche in Angriff genommen, um das Di-α-naphtylmethan auf anderem Wege, welcher über seine Constitution keinen Zweifel lässt, darzustellen.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

53. Ueber das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol;

von

Sergius Reformatzky.

In der Reihe der gesättigten mehrwerthigen Alkohole haben wir bis jetzt keinen einzigen Repräsentanten der fünfwerthigen Alkohole. Wenn auch im vorigen Jahre die Mittheilung von Kiliani[1]) über die Bildung eines solchen bei der Reduction der Arabinose erschien, so finden wir doch hier noch gar keine Beweise zu Gunsten der fünfwerthigen Natur des erhaltenen Produktes. Ausserdem wurden von M. Saytzeff[2]) und W. Dieff[3]), welcher die Untersuchungen des ersteren fortsetzte, Versuche, einen fünfwerthigen Alkohol aus Diallylcarbinol darzustellen, veröffentlicht.

---

[1]) Ber. **20**, 1233 u. 1571.
[2]) Ann. Chem. **185**, 138.
[3]) Dies. Journ. [2] **35**, 17.

Beide Forscher benutzten, um den fünfwerthigen Alkohol darzustellen, die nämliche Methode; namentlich liessen sie essigsaures Silber auf den Essigsäureäther des Vierfachbromdiallylcarbinols einwirken, um folgende Reaction zu erzielen:

$$C_7H_{11}Br_4(OCH_3CO) + 4CH_3COOAg = 4AgBr + C_7H_{11}(CH_3COO)_5.$$

Die Reaction dauert sehr lange, und das Produkt kann durch Auflösen des Aethers in Wasser von den beigemengten, Chlor enthaltenden Substanzen befreit werden.

Bei der Analyse des Aethers erwies sich, dass er statt des erwarteten Fünffachessigsäure-, der Dreifachessigsäureäther des ersten Oxydes von dem fünfwerthigen Alkohol aus Diallylcarbinol $C_7H_{11}O(OCH_3CO)_3$ war.

Beim Verseifen dieses Aethers erhält man einen dicken Syrup, der sich schwer in Aether, dagegen in Wasser und Alkohol mit Leichtigkeit auflöst. Nach seiner Zusammensetzung erscheint er als das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols, $C_7H_{11}O(OH)_3$.

Angesichts der Unvollkommenheit der beschriebenen Herstellungsmethode, und in der Hoffnung, dass durch Benutzung einer anderen Methode es vielleicht gelingen werde, den fünfwerthigen Alkohol selbst zu erhalten, unternahm ich gleichfalls einen Versuch, denselben vermittelst Unterchlorigsäure herzustellen und eingehender die Eigenschaften des entstehenden Produktes zu untersuchen.

Darstellung des Chlorhydrins aus Diallylcarbinol.

In einen 36 Grm. Diallylcarbinol enthaltenden Kolben wurde in kleinen Portionen eine wässrige Lösung von HClO, die destillirt und von Chlor durch anhaltendes Durchleiten von Kohlensäuregas befreit war, gegossen; dabei wurde der Kolben mit Schnee abgekühlt, und der Inhalt fortwährend umgeschüttelt. Das Hinzugiessen der HClO wurde so lange fortgesetzt, bis nach dem Umschütteln der Geruch nach HClO nicht mehr verschwand. Das entstehende Chlorhydrin löste sich dabei in der Flüssigkeit auf; ein kleiner Theil des unaufgelöst gebliebenen Oeles wurde abfiltrirt, wobei 6 Grm. desselben erhalten wurden. Dieses sehr viel Chlor enthaltende Oel ist wahrscheinlich das Produkt der chlorirenden Einwirkung der

HClO auf das Diallylcarbinol. Die filtrirte, wässrige Lösung des Chlorhydrins wurde mit Aether behandelt, bei welcher Operation 24 Grm. einer dicklichen, fast farblosen Flüssigkeit, die jedoch an der Luft bald dunkel wurde, ausgezogen wurden. Die Bestimmung des Chlors gab folgende Resultate:

0,4590 Grm. der Substanz gaben 0,6111 Grm. AgCl.

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}(OH)_3Cl_2$:
Cl	32,39	32,72 %.

Somit kann kein Zweifel aufkommen, dass unter den oben angeführten Bedingungen völlig reines Chlorhydrin entsteht.

Beim Behandeln der ätherischen Chlorhydrinlösung mit Aetzkali, in der Absicht das Bioxyd, $C_7H_{11}(OH)O_2$, zu erhalten, ist es mir nicht gelungen, dasselbe frei von chlorhaltigen Produkten zu gewinnen; ich kann nur bemerken, dass am wenigsten Chlor in der zwischen 170° und 190° übergehenden Portion enthalten war. In Folge dessen unternahm ich einen Versuch, den fünfwerthigen Alkohol direct ohne vorläufige Bereitung seines Oxydes herzustellen.

Darstellung des fünfwerthigen Alkohols aus dem Chlorhydrin.

Nachdem zu 25 Grm. Diallylcarbinol unter den oben erwähnten Bedingung HClO hinzugegossen war, wurde die erhaltene Auflösung zur Trennung von dem unaufgelösten Oele filtrirt, und dem Filtrat sogleich Kali im Ueberschuss hinzugefügt. Da ein vorläufiges Experiment mir gezeigt hatte, dass ins Destillat nichts als Wasser übergeht, so dampfte ich die Lösung direct in einer Porcellanschale über freiem Feuer bis auf ein kleines Volum ein und erhitzte schliesslich auf dem Wasserbade. Sodann sättigte ich den Aetzkaliüberschuss entweder mit CO_2, oder mit verdünnter H_2SO_4; den Ueberschuss der letzteren neutralisirte ich mit K_2CO_3. Den durch Eindampfen erhaltenen Rückstand zog ich mit starkem Alkohol aus, wobei 34 Grm. eines nicht ganz reinen Produktes erhalten wurden; überhaupt lässt die Ausbeute im gegenwärtigen Falle nichts zu wünschen übrig. Das dunkelbraune Produkt lässt sich durch Kochen mit Kohle ziemlich leicht entfärben. Zur völligen Reinigung des Produktes verfuhr ich auf folgende Weise: nach völligem Eindampfen der wässrigen Lösung löste

ich den Rückstand in absolutem Alkohol auf und versetzte die alkoholische Lösung so lange mit trocknem Aether, bis zusammen mit den Salzen auch ein Theil des Produktes selbst sich niederschlug. Nach Abfiltriren und Abdampfen der alkoholisch-ätherischen Lösung hinterblieb ein fast völlig reines Produkt, zur Analyse jedoch musste ein Theil desselben durch fractionirtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether ausgeschieden werden. Das Produkt der zweiten Fällung wurde nach drei Monate langem Stehen im Vacuum über H_2SO_4 verbrannt.

1. 0,1935 Grm. der Substanz gaben 0,3665 Grm. CO_2 und 0,1545 Grm. H_2O.

2. 0,1510 Grm. der Substanz gaben 0,2860 Grm. CO_2 und 0,1185 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_7H_{11}(OH)_5$:	$C_7H_{11}O(OH)_3$:
C	51,65	51,65	46,66	51,85 %
H	8,87	8,71	8,88	8,64 „

Hieraus ergiebt sich, dass das Produkt nicht den fünfwerthigen Alkohol selbst, sondern das erste Oxyd desselben darstellt. Von der Vermuthung ausgehend, dass möglicher Weise durch Kochen des Chlorhydrins mit viel Wasser bei Gegenwart von Bleioxyd der fünfwerthige Alkohol gebildet werde, wurde auch diese Methode versucht.

Einwirkung von Wasser und Bleioxyd auf Chlorhydrin. — 30 Grm. Chlorhydrin wurden auf dem Sandbade mit 3 Lit. Wasser und 30 Grm. Bleioxyd 30 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Danach wurde die filtrirte Lösung zunächst über freiem Feuer, sodann auf dem Wasserbade concentrirt, der Rückstand zur Entfernung des Chlorbleis in Alkohol aufgelöst, und dann die wässrige Lösung mit Kohle entfärbt. Zur ferneren Reinigung wurde wie vorher verfahren, doch enthielt das Produkt (14 Grm.) noch immer Salze, wesshalb ich den Essigäther, welcher, Dank seiner Löslichkeit in Aether, leicht von den Salzen zu befreien war, darstellte. Zu diesem Zwecke wurden 14 Grm. des Produktes im Rohr mit 43 Grm. Essigsäureanhydrid (statt der 40 Grm., die zur Bildung des Fünffachessigäthers nöthig sind) bei 140°—150° 12 Stunden lang erhitzt. Der Inhalt wurde sodann in Wasser aufgelöst, die wässrige Lösung von harzigen Produkten filtrirt und aus dem

Filtrate mit Aether eine dickliche Flüssigkeit ausgezogen, die zur Entfernung der Essigsäure zuerst auf dem Wasserbade verdampft und dann eine lange Zeit im Vacuum aufbewahrt wurde. Der gewonnene Aether ist bedeutend beweglicher als der Alkohol, aus dem er hergestellt war.

0,1510 Grm. Aether gaben 0,2995 Grm. CO_2 und 0,0995 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}(CH_3COO)_5$:	Berechnet für $C_7H_{11}O(CH_3CO)_3$:
C	54,09	52,30	54,16 %
H	7,32	6,66	6,94 „

Darnach ist das analysirte Produkt nichts anderes, als Dreifachessigäther des ersten Oxydes des fünfwerthigen Alkohols; daraus lässt sich schliessen, dass auch das Ausgangsmaterial nicht der fünfwerthige Alkohol selbst, sondern gleichfalls sein erstes Oxyd war. Also in beiden Fällen, sowohl beim Behandeln des Chlorhydrins mit Kali in wässriger Lösung, als auch beim Behandeln mit viel Wasser bei Gegenwart von Bleioxyd, wird das nämliche Produkt erhalten, d. h. das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols $C_7H_{11}O(OH)_3$. Dieses Oxyd ist eine schwer bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche nach langem Aufbewahren im Exsiccator zu krystallisiren beginnt. Nach 2 Jahren waren $^2/_3$ der Flüssigkeit auskrystallisirt; doch war keine Möglichkeit, die Krystalle von der sie durchdringenden Flüssigkeit zu trennen. Der Geschmack des Produktes ist schwach süsslich; es ist in Wasser und Alkohol löslich, und löst sich in Aether nicht, geht sogar im Vacuum nicht ohne Zersetzung über. Um die Frage zu lösen, ob nicht in Folge einer Veränderung des Produktes die Krystallisation eingetreten sei, unterwarf ich diese krystallinische Substanz der Analyse, nachdem ich von derselben den flüssigen Theil möglichst abgegossen hatte.

0,1515 Grm. der Substanz gaben 0,2835 Grm. CO_2 u. 0,1265 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}O(OH)_3$:
C	51,03	51,81 %
H	9,27	8,64 „

Darnach ist die krystallinische Substanz gleichfalls das Oxyd $C_7H_{11}O(OH)_3$.

Essigsäureäther des Oxydes $C_7H_{11}O(OH)_3$. 15 Grm. Oxyd wurden mit 50 Grm. Essigsäureanhydrid (statt 42,5) 8 Stunden lang auf 150° im Rohr erhitzt. Das auf dem Wasserbade zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und der Essigsäure eingedampfte Produkt wurde im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO gestellt.

Der gewonnene Aether stellte eine bräunliche Flüssigkeit dar, die sich ziemlich schwer in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löste.

1. 0,1950 Grm. Aether gaben 0,3765 Grm. CO_2 u. 0,1355 Grm. H_2O.
2. 0,1505 Grm. Aether gaben 0,2975 Grm. CO_2 u. 0,1030 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_7H_{11}(CH_3COO)_5$:	$C_7H_{11}(CH_3COO)_3O$:
C	53,90	53,91	52,30	54,16 %
H	7,90	7,60	6,66	6,94 „

Um diese Analysen zu controliren, wurde eine Bestimmung der Menge Acetyl durch Verseifen des Aethers mit $Ba(OH)_2$ auf folgende Weise vorgenommen: zu einer bestimmten Quantität des Aethers, die sich in einem mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben befand, wurde anderthalb Mal so viel, als zur Verseifung nöthig war, $Ba(OH)_2$ und die Hälfte der Menge Wasser, welche zur Auflösung des $Ba(OH)_2$ bei gewöhnlicher Temperatur erforderlich war, hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde auf dem Oelbade 80 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen $Ba(OH)_2$ mittelst CO_2 wurde das Ba als $BaSO_4$ bestimmt.

2,5524 Grm. Aether gaben 3,1925 Grm. $BaSO_4$, was 1,17834 Grm. „CH_3CO“ entspricht.

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$:	$C_7H_{11}(CH_3COO)_5$:
CH_3CO	46,16	44,79	55,12 %.

Diese Resultate bestätigen gleichfalls die Annahme, dass das Produkt der Dreifachessigäther des ersten Oxydes des fünfwerthigen Alkohols ist. Da aber der Aether nach dem äusseren Aussehen nicht besonders rein zu sein schien, so löste ich ihn in Wasser; der filtrirten Lösung wurde mit Aether ein gelbliches Produkt entzogen. Um zu sehen, ob nicht das Wasser unter diesen Bedingungen verseifend auf den Aether

eingewirkt habe, wurde das Produkt nach langem Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 analysirt.

1. 0,1485 Grm. Aether gaben 0,2945 Grm. CO_2 u. 0,0965 Grm. H_2O.
2. 0,1260 Grm. Aether gaben 0,2520 Grm. CO_2 u. 0,0835 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Ber. f. $C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$:
C	54,08	54,54	54,16 %
H	7,22	7,36	6,94 „.

Beim Verseifen dieses Aethers mit $Ba(OH)_2$ wurden folgende Resultate erhalten:

4,1375 Grm. Aether gaben 4,8620 Grm. $BaSO_4$, welcher Quantität 1,7945 Grm. „CH_3CO“ entsprechen.

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$:
CH_3CO	43,37	44,79 %.

Somit ist der Aether unverändert geblieben.

Bestimmung des spec. Gewichts

Gewicht des Wassers bei 0° = 1,0010 Grm.
„ „ „ „ 20° = 1,0000 „
„ „ Aethers „ 0° = 1,1870 „
„ „ „ „ 20° = 1,1675 „

Hieraus, spec. Gew. des Aethers bei 0° bez. auf Wasser bei 0° = 1,1858
„ „ „ „ „ „ 20° „ „ „ „ 20° = 1,1675

Nach den Untersuchungen von W. Dieff ist das spec. Gew. bei 0° = 1,1801 und bei 20° = 1,1642.

Der Aether destillirt im Vacuum zwischen 250°—270° unter 130—140 Mm. Druck. Derselbe begann nach 9 Monate langem Stehen im Exsiccator zu krystallisiren, doch selbst nach $1^1/_2$ Jahren war er nicht vollständig fest. — Der flüssige Theil wurde von den Krystallen abgegossen, doch gelang es nicht, dieselben zwischen Fliespapier auszupressen, da sie hierbei zerflossen. Nach dem Schmelzen wurden sie bald wieder fest. Darnach bestimmte ich ihre Zusammensetzung:

0,1805 Grm. des Produktes gaben 0,3575 Grm. CO_2 u. 0,1215 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$:
C	54,01	54,16 %
H	7,47	6,94 „

Verseifen des Aethers. 0,2105 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 2,78 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04476 Grm.), die 0,124484

Grm. KOH enthalten; dieser Quantität KOH entsprechen 0,095586 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$:
CH_3CO	45,40	44,79 %.

Somit ist das krystallinische Produkt der nämliche Dreifachessigäther $C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$.

Da die Oxyde der Kohlenwasserstoffradicale im Allgemeinen befähigt sind, mit Essigsäureanhydrid Essigäther zu bilden, so ist es merkwürdig, warum sich im gegenwärtigen Falle ein solcher nicht bildet. Möglicher Weise war das Erhitzen des Oxydes mit Essigsäureanhydrid nicht anhaltend genug, oder ist vielleicht dazu eine höhere Temperatur nöthig. Um diese Frage zu beantworten, wurden von mir zwei neue Versuche angestellt.

Im ersten wurde der dreifache Essigäther mit überschüssigem Essigsäureanhydrid noch 80 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Verseifen des so erhaltenen Aethers gab folgende Resultate:

0,2945 Grm. Aether verlangten 4,25 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04476 Grm.), die 0,19057 Grm. KOH enthalten; diese Quantität KOH entspricht 0,14629 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Berechnet für	
		$C_7H_{11}O(CH_3COO)_3$:	$C_7H_{11}(CH_3COO)_5$:
CH_3CO	49,67	44,79	55,12 %.

Hieraus folgt, dass die Vermuthung in Betreff der Zeitdauer des Erhitzen sich vollständig bestätigt, und es ist höchst wahrscheinlich, dass bei einem noch längerem Erhitzen es uns gelingen würde, auch den fünffachen Essigäther zu erhalten; doch, ohne diesen Versuch zu machen, nahm ich einen anderen vor, wobei nicht die Zeitdauer des Erhitzen verlängert, sondern die Temperatur erhöht wurde; das Oxyd $C_7H_{11}O(OH)_3$ wurde 48 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Verseifen dieses Aethers wurden folgende Resultate erhalten:

0,2015 Grm. Aether verlangten 3,2 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,04565 Grm.), die 0,146081 Grm. KOH enthalten; dieser Quantität KOH entsprechen 0,112169 Grm. „CH_3CO."

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}(CH_3COO)_5$:
CH_3CO	55,66	55,12 %.

Hier hat sich in der That der fünffache Essigäther gebildet; er stellt eine dickliche, braune Flüssigkeit dar.

Benzoësäureäther. — Der Versuch, Benzoëäther nach der Baumann'schen Methode[1]), d. h. durch Einwirkung von Chlorbenzoyl bei Gegenwart von NaOH auf eine wässrige Lösung des Alkohols, herzustellen, gelang im gegenwärtigen Falle nicht.

Deshalb unternahm ich einen Versuch, den Aether durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid herzustellen. Ein Gemisch von dem Oxyd $C_7H_{11}O(OH)_3$ und Benzoësäureanhydrid, von dem ein kleiner Ueberschuss (berechnet für die Bildung von Fünffachbenzoësäureäther) zur Anwendung kam, wurde in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden lang auf 100°—120° erhitzt. Darnach wurde der Inhalt in einen Kolben gebracht und in Aether aufgelöst, zu dieser Lösung Wasser und so lange Na_2CO_3 hinzugesetzt, bis bei dem Umschütteln des Kolbeninhalts die alkalische Reaction nicht mehr verschwand. Aus der Aetherlösung wurde ein sehr schwer bewegliches, bräunlich gefärbtes Produkt erhalten. Dasselbe krystallisirte weder beim langen Aufbewahren im Vacuum über H_2SO_4, noch durch starke Abkühlung.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,1650 Grm. der Substanz gaben 0,4410 Grm. CO_2 und 0,0830 Grm. H_2O.

2. 0,1485 Grm. der Substanz gaben 0,3960 Grm. CO_2 und 0,0735 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_7H_{11}(C_6H_5COO)_5$:	$C_7H_{11}O(C_6H_5COO)_3$:
C	72,89	72,73	72,00	70,89 %
H	5,58	5,49	5,14	5,49 „

Diese Resultate sprechen zu Gunsten der Bildung von fünffachem Benzoësäureäther. Der etwas vergrösserte Kohlenstoffgehalt wird wahrscheinlich durch noch beigemengtes Benzoësäureanhydrid bedingt, welche Vermuthung sich bei der Bestimmung der Benzoësäureradicale bestätigte.

Der Aether wurde durch eine alkoholische Kalilösung verseift. Nach dreistündigem Kochen des Aethers mit KOH auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verdampft, das Kalisalz mit H_2SO_4 zersetzt und die freie Benzoësäure mit Aether aus-

[1]) Ber. 19, 3218.

gezogen. Nach Abdestilliren des letzteren wurde die Benzoësäure in schwachem Alkohol aufgelöst und bis 250 Ccm. mit Alkohol verdünnt. In dieser Lösung wurde die Benzoësäure durch Titriren derselben mit einer alkoholischen Kalilösung bestimmt.

Um die ganze Benzoësäure, die aus 1,4780 Grm. Aether ausgeschieden war, zu verseifen, waren 164 Ccm. NaOH (dessen Titer 0,002687 Grm.) nöthig, die 0,440668 Grm. NaOH enthalten; dieser Quantität NaOH entsprechen 1,15676 Grm. „C_6H_5CO."

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}(C_6H_5COO)_5$:
C_6H_5CO	78,26	75,00 %.

Um das muthmasslich beigemengte Benzoësäureanhydrid zu entfernen, schüttelte ich den Aether anhaltend mit wässrigem Na_2CO_3; da aber ein neues Verseifen mir zeigte, dass das Produkt sich dabei nicht verändert hatte, liess ich auf dasselbe Alkali unter Erwärmen bis zum Sieden einwirken. Das Verseifen des so erhaltenen Aethers gab ein völlig befriedigendes Resultat.

Aus 0,4675 Grm. Aether ausgeschiedene Benzoësäure verlangte zu ihrer Sättigung 43,5 Ccm. NaOH (dessen Titer = 0,00305), die 0,132675 Grm. NaOH enthalten, was 0,3482719 Grm. „C_6H_5CO" entspricht.

	Gefunden:	Ber. f. $C_7H_{11}(C_6H_5COO)_5$:
C_6H_5CO	74,49	75,00 %.

Also ist das Produkt der Fünffachbenzoësäureäther des Alkohols $C_7H_{11}(OH)_5$. In der Hoffnung, dass durch Verseifen dieses Aethers der fünfwerthige Alkohol selbst, und nicht sein erstes Oxyd $C_7H_{11}O(OH)_3$ entstehen werde, unternahm ich das Verseifen einer bedeutenden Quantität Aether, doch leider war ich nicht im Stande, den Alkohol rein zu erhalten.

Constitution des ersten Oxydes des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol.

Angesichts der oben beschriebenen Untersuchungen kann der Versuch gemacht werden, die Constitution des obigen Produktes festzustellen.

Als Ausgangspunkt diente uns Diallylcarbinol, eine Substanz von der bestimmten Constitution:

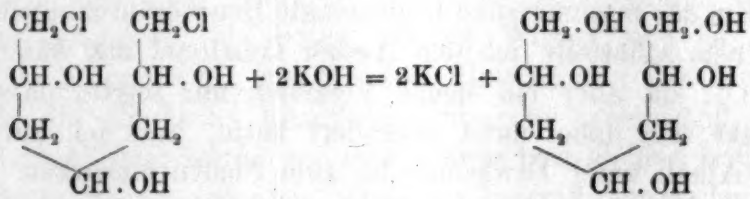
$$CH_2 = CH-CH_2-CH\,.\,OH-CH_2-CH = CH_2.$$

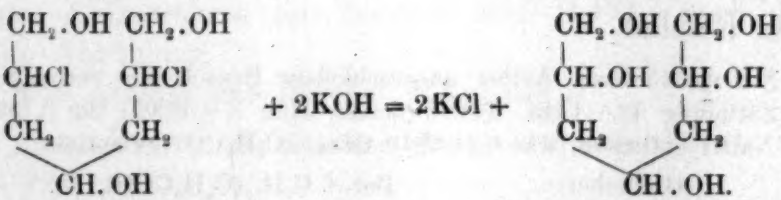
Als Resultat der Verbindung dieses Alkohols mit unterchloriger Säure ist die gleichzeitige Bildung zweier isomerer Chlorhydrine möglich:

1. $CH_2Cl-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2Cl$ und

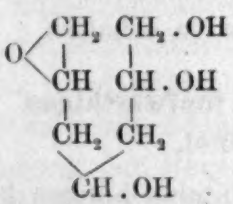
2. $CH_2.OH-CHCl-CH_2-CH.OH-CH_2-CHCl-CH_2.OH$.

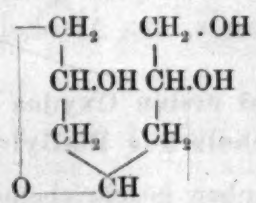
Die Einwirkung von wässrigem Kali und, umsomehr, vom Wasser bei Gegenwart von PbO auf das eine, wie das andere isomere Chlorhydrin müsste die Bildung eines fünfwerthigen Alkohols $C_7H_{11}(OH)_5$ nach folgenden Gleichungen erwarten lassen:

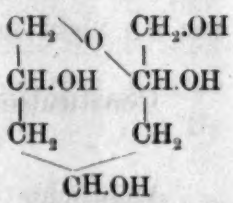
1. 

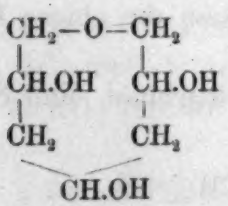
2. 

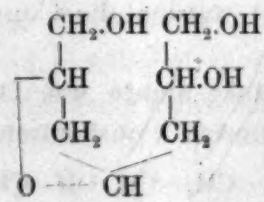
Doch, wie oben beschrieben wurde, wird nicht der fünfwerthige Alkohol selbst, sondern ein Dehydratationsprodukt erhalten; das Austreten eines Mol. Wasser kann auf mehrfache Weise geschehen, und somit die Bildung von sechs isomeren Anhydriden bedingen:

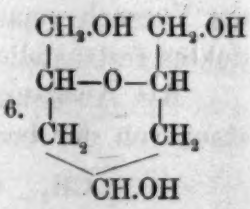
1. 

2. 

3. 

4. 

5. 

6. 

Ausser diesen Oxyden ist die Entstehung von Ketonen und Aldehyden durch innere Umlagerung möglich; wenn wir uns namentlich vorstellen, dass die Hydroxylgruppe aus $CH_2.OH$ ihren Platz mit dem H der benachbarten Gruppe CH.OH vertauscht, so erhalten wir eine Verbindung der folgenden Zusammensetzung:

$$CH_3-C(OH)_2-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH;$$

doch ist die Existenz eines solchen Alkohols nicht wahrscheinlich. Durch Austritt eines Mol. Wasser erhalten wir im gegenwärtigem Falle einen Ketonalkohol von folgender Constitution:

$$CH_3-CO-CH_2-CH.OH-CH.OH-CH_2.OH.$$

Nehmen wir andererseits an, dass das OH aus der Gruppe CH.OH seinen Platz mit dem H aus der benachbarten Gruppe $CH_2.OH$ tauscht, so kommen wir zu einem Aldehydalkohol:

$$COH-CH_2-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH.$$

Eine ähnliche Umlagerung ist in der Classe der Glycole eine Thatsache und geschieht durch Einwirkung wasserentziehender Substanzen oder auch beim Erwärmen des Glycols mit Wasser

In obigem Falle war eine solche Vermuthung dadurch nahe gerückt, dass das Produkt sich unfähig erwies, Wasser aufzunehmen, obwohl es Fünffach-Essig- und Benzoësäureäther bildet. Diese Eigenschaften weisen eher auf einen Aldehyd- oder Ketoncharakter des Produktes als auf den Charakter eines Oxydes hin. Da wir eine ganze Reihe empfindlicher Reactionen auf die Aldehyde und Ketone besitzen, so machte ich zunächst folgende Versuche:

1. Ammoniakalische Silberlösung wird weder bei der gewöhnlichen Temperatur, noch beim Erwärmen durch das fragliche Produkt reducirt.

2. Fehling'sche Lösung veränderte sich nicht beim Kochen mit der wässrigen Lösung des Produktes.

3. Die fuchsin-schweflige Säure nahm bei Gegenwart des Alkohols keine violette Farbe an.

Diese drei Reactionen zeigen, dass in unserem Produkte keine Aldehydgruppe vorhanden ist.

Zum Beweise der An- oder Abwesenheit der Ketongruppe wurde die Wirkung von salzsaurem Phenylhydrazin untersucht.

Dabei wurden ausser harzigen Produkten, welche unter gleichen Bedingungen auch ohne Gegenwart des Oxydes entstanden, andere in Wasser unlösliche Körper nicht erhalten.

Auf Grund der eben beschriebenen Reactionen kann man behaupten, dass das vierte Atom Sauerstoff (ausser den drei in den Hydroxylen enthaltenen) in unserem Produkte weder als Formyl- noch als Carbonyl enthalten ist; folglich fungirt es, wie in den Oxyden.

Die Eigenschaften der Oxyde bestehen bekanntlich in der verhältnissmässigen Leichtigkeit, directe Verbindungen einzugehen; so nehmen dieselben Wasser auf, unter Bildung entsprechender Hydrate von alkoholischer Natur. Indem sie sich mit Säureanhydriden verbinden, geben sie Aether von mehrwerthigen Alkoholen; durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Alkohole übergeführt, wobei auf Kosten des Oxydsauerstoffs eine Hydroxylgruppe sich bildet, u. s. w.

Das in Rede stehende Produkt nahm, wie ich schon erwähnt habe, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen auf 180° Wasser auf. Nach den Versuchen von Eltekoff nimmt die Fähigkeit der Oxyde, Wasser zu addiren, mit ihrer Complication ab; aber andererseits kennen wir Fälle, wo noch complicirtere Oxyde als das obige sich ziemlich leicht mit Wasser verbinden (die von Prjibitek untersuchten Bioxyde). Sodann zeigte selbst Eltekoff, dass der Grad der Hydrogenisation der Kohlenstoffatome, welche mit dem Oxydsauerstoff verbunden sind, gleichfalls auf die Leichtigkeit des Wasserzutritts Einfluss hat; je mehr nämlich diese Kohlenstoffatome hydrogenisirt sind, desto schwieriger ist die Hydratation. Doch in diesem Falle weise ich auf das Diallylbioxyd hin, welches, nur um ein Kohlenstoffatom ärmer als unser Oxyd, sehr leicht mindestens ein Mol. Wasser addirt; wie im einen, so auch im anderen Falle ist der Grad der Hydrogenisation der Kohlenstoffatome der nämliche. Hieraus folgt, dass die Ursache der Unfähigkeit, Wasser zu addiren, weder in der complicirten Zusammensetzung des Moleküls, noch in dem Grad der Hydrogenisation der Kohlenstoffatome, sondern in etwas anderem zu suchen ist.

Was die Einwirkung der Säureanhydride auf das Produkt betrifft, so haben wir bereits gesehen, dass zur Herstellung des

Fünffach-Essigsäureäthers es eines 48 stündigen Erhitzens mit Essigsäureanhydrid auf 120° bedarf, dass also die Bildung des Essigäthers sehr schwierig vor sich geht. Leider haben wir nicht die Möglichkeit, diese Versuche mit anderen zu vergleichen, die sich auf schwer zu hydratisirende Oxyde beziehen; denn so viel mir bekannt, sind solche Versuche nicht gemacht worden.

Die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascendi auf das Produkt wurde besonders untersucht: 14 Grm. ganz reiner Substanz wurden in wässriger Lösung nach und nach mit 350 Grm. Natriumamalgam versetzt. Die Reduktion wurde in schwach saurer Lösung ausgeführt, derart, dass von Zeit zu Zeit schwache H_2SO_4 hinzugegossen wurde. Nach vollendeter Reaction war die Flüssigkeit schwach alkalisch. Nachdem sie vom Quecksilber getrennt war, wurde in dieselbe CO_2 geleitet, und die Lösung darnach auf dem Wasserbade abgedampft; der Rückstand von dem Verdampfen wurde auf gewöhnlichem Wege gereinigt. Das erhaltene schwer bewegliche Produkt wurde nach langem Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 analysirt, wobei nachstehende Resultate erhalten wurden.

1. 0,1605 Grm. der Substanz gaben 0,3060 Grm. CO_2 und 0,1320 Grm. H_2O.

2. 0,1835 Grm. der Substanz gaben 0,3520 Grm. CO_2 und 0,1530 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_7H_{11}O(OH)_3$:	$C_7H_{12}(OH)_4$:
C	51,99	52,31	51,85	51,22 %
H	9,13	9,26	8,64	9,75 „

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass unser Produkt gar keine Veränderung durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs erlitten hat: statt des erwarteten fünfwerthigen Alkohols, haben wir wieder das erste Oxyd des fünfwerthigen Alkohols erhalten. Da nun aber unser Produkt nothwendig zu den Oxyden zugezählt werden muss, so drängt sich die Frage auf, wodurch denn die Thatsache bedingt wird, dass es weder Wasser noch Wasserstoff aufzunehmen vermag, und nur mit grosser Schwierigkeit Essigsäureäther giebt.

In der chemischen Literatur findet sich etwas ähnliches in den Eigenschaften des Pseudohexylenoxyds, welches von Wurtz[1])

[1]) Ann. Chim. [4] **3**, 129.

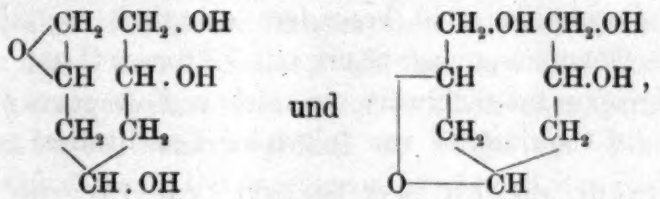
und Jekyll[1]) beschrieben wurde; dasselbe erscheint unfähig zur Reduction und giebt mit HCl kein Chlorhydrin; mit PCl_5 bildet es eine molekulare Verbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_{12}O)_3 . PCl_5$. Sodann hat Lipp[2]) in der letzten Zeit ein Oxyd aus δ-Hexylenglycol erhalten, welches kein Wasser aufnimmt und wahrscheinlich auch der Einwirkung von Wasserstoff widerstehen wird.

Wenn wir die Constitutionsformeln des einen wie des anderen betrachten, so erweist es sich, dass sie sich von den Formeln der Oxyde, auf deren Untersuchung hin die allgemeinen Eigenschaften der Oxyde festgestellt worden sind, scharf unterscheiden; nämlich das Pseudohexylenoxyd hat folgende Constitution:

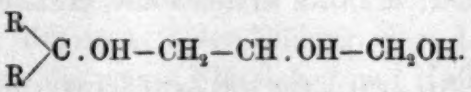
$$CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH-CH_3$$
$$\quad\quad\quad

atome, die ebenso wie in den zwei von mir beschriebenen Oxyden von einander entfernt sind. Hiermit erscheinen jene Oxyde als Repräsentanten einer besonderen Art Lactone, die sich von den eigentlichen dadurch unterscheiden, dass in ihnen das H_2O von zwei alkoholischen Hydroxylen und nicht von einem alkoholischen und einem dem Carboxyl gehörenden ausgetreten ist; diese Oxyde können somit lactonartige Oxyde genannt werden. Charakteristisch ist für sie die Unfähigkeit, Wasser aufzunehmen, überhaupt eine verminderte Neigung, direct Verbindungen einzugehen.

Berücksichtigt man die angeführten Beispiele, so erscheint die Annahme zulässig, dass auch unser Oxyd eine den oben erwähnten Oxyden analoge Constitution hat. Doch wird dadurch die Frage nach der Structur unseres Produktes noch nicht endgültig gelöst, denn von den sechs isomeren Oxyden, die aus dem fünfwerthigen Alkohol entstehen können, dürfen wir vorläufig nur zwei isomere Oxyde ausschliessen:



das erste, weil hier der Sauerstoff zwei neben einander stehende Kohlenstoffatome verbindet, das zweite, weil die zwei Hydroxyle, aus denen Wasser ausgeschieden ist, in der β-Stellung zu einander stehen, während in den angeführten Beispielen dieselben in der γ- und δ-Stellung sind. Ausserdem kann die zweite Verbindung auch deshalb nicht zugelassen werden, weil wir in ganz analogen Fällen eine Ausscheidung von Wasser nicht beobachten; ich spreche im gegenwärtigen Falle von den von mir studirten Glycerinen, deren allgemeine Formel die folgende ist:



Die Existenz dieser Glycerine erlaubt uns, noch ein isomeres Oxyd des fünfwerthigen Alkohols auszuschliessen, nämlich das von der Formel:

$$CH_2.OH-CH.OH-CH_2-CH-CH_2-CH.OH-CH_2;$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\!\!-\!\!-\!\!-

Oxydation des Oxyds $C_7H_{11}O(OH)_3$.

Der Versuch, das Produkt mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Aetzbaryt zu oxydiren (Börnstein's Methode)[1]), hatte keinen Erfolg; sogar bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von HgO und nach zweistündigem Kochen des Gemisches über freiem Feuer war keine Oxydation eingetreten. Gleichfalls erhielt ich keine befriedigende Resultate bei der Oxydation des Produktes mit Brom in Gegenwart von Ag_2O[2]); die Quantität der bei dieser Methode resultirenden Säure war sehr gering. In Folge dessen nahm ich die Oxydation mit Salpetersäure vor.

Erster Versuch. Die Menge der Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass 2 Mol. HNO_3 3 Atome freien Sauerstoffs geben werden, und da die Bildung einer einbasischen Säure auf ein Molekül Oxyd $C_7H_{11}O(OH)_3$ 2 Sauerstoffatome verlangt, so wurden 10 Grm. des Oxyds, 9 Grm. HNO_3 und 20 Grm. Wasser angewandt; der Kolben mit diesem Gemisch wurde mit Wasser gekühlt. Nach drei Tagen war nur insofern eine Veränderung vor sich gegangen, dass ein angenehm ätherischer Geruch wahrnehmbar wurde, wahrscheinlich in Folge der Bildung von Salpetersäureäther. Bei mässigem Erwärmen des Kolbens mit dem Gemisch auf dem Wasserbade wurde in der Flüssigkeit die Entwickelung von Gasbläschen beobachtet. In diesem Stadium suchte ich die Reaction auch zu erhalten, indem ich sie von Zeit zu Zeit durch Abkühlen mit kaltem Wasser mässigte. Nachdem sich schon merkbar weniger Gasbläschen zeigten, versetzte ich das Gemisch mit Wasser und verdampfte es auf dem Wasserbade. Hierbei musste wiederum einige Mal Wasser hinzugesetzt werden, da bei der Concentration der Lösung wieder eine starke Gasentwickelung beobachtet wurde. Das Abdampfen hatte zum Zwecke, die überschüssige Salpetersäure, die nicht reagirt hatte, zu entfernen, doch gelang dies nicht. Da die Möglichkeit der Bildung eines Lactons gegeben war, sättigte ich die saure Flüssigkeit mit Kalk unter Kochen

[1]) Ber. 18, 3353.

[2]) Diese Methode ist von Kiliani und Kleemann zur Gewinnung der Glyconsäure aus Dextrose angewandt worden. Ber. 17, 1296.

der Lösung; nach Filtriren des Ueberschusses von CaO und der im Wasser unlöslichen Calciumsalze wurde mit Kohlensäuregas der gelöste Kalk gefällt. Die braun gefärbte Lösung wurde durch Kochen mit Kohle entfärbt und sodann durch Eindampfen concentrirt. Durch Alkohol wurde aus der Lösung, in der wesentlich salpetersaurer Kalk blieb, ein Kalksalz abgeschieden, welches in wenig Wasser gelöst wurde. Beim Aufbewahren dieser Lösung im Exsiccator schieden sich schön ausgebildete Krystalle von salpetersaurem Kalk ab. Das in Wasser aufgelöste Salze wurde zu einer gummiartigen Masse eingedampft; im Exsiccator trocknete es nach einiger Zeit ein und liess sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben.

0,4355 Grm. Calciumsalz, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0,4170 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O; der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, und nach dem Verdampfen das Calcium in Form von $CaSO_4$ bestimmt, von welchem 0,2420 Grm. erhalten wurden. In der Voraussetzung, dass im Schiffchen nach dem Verbrennen des Salzes das Calcium als $CaCO_3$ zurückgeblieben war, berechnete ich die Quantität der auf solche Weise zurückgehaltenen CO_2; es waren = 0,0783 Grm., was zusammen mit dem im Kaliapparat Gefundenen 0,4953 Grm. CO_2 ausmacht.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_{13}O_4 . COO)_2CCl$:	$(C_5H_{10}O_3COO)_2Ca$:
C	31,01	39,43	34,14 %
H	4,29	6,10	4,06 „
Ca	16,35	9,38	16,26 „

Berechnet für basisches Salz $C_7H_{12}O_6Ca$:
36,20 %
5,17 „
17,24 „

Die erhaltenen Resultate stehen dem Calciumsalz der zweibasischen Säure am nächsten, doch war eine völlige Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit der Berechnung nicht vorhanden.

Zweiter Versuch. Es wurden 30 Grm. des Oxyds $C_7H_{11}O(OH)_3$, 60 Grm. Wasser und 26 Grm. (statt der berechneten 22 Grm.) HNO_3 von 1,43 spec. Gew. genommen (also eine stärkere Salpetersäure und in grösserer Quantität). Das Gemisch färbte sich sofort dunkelroth, doch während dreitägigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur wurde es allmählich blasser und wurde zuletzt schwach gelblich. Um die

Reaction anzuregen, musste auch dies mal das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt werden, wobei sich Krystalle, aller Wahrscheinlichkeit nach Oxalsäure, abschieden. Nach vollendeter Oxydation wurde die Flüssigkeit mit überschüssigem CaO gekocht und sodann von den unlöslichen Salzen und dem CaO abfiltrirt. Der Rückstand wurde vom Filter gesammelt und mit Essigsäure behandelt; der unaufgelöste Theil wurde mit Wasser ausgewaschen und, nach dem Trocknen bei 100°, analysirt.

0,4430 Grm. des Salzes gaben 0,4060 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $C_2O_4Ca+H_2O$:
Ca	26,95	27,39 %.

Somit bildet sich bei der Oxydation des Oxyds unter anderem Oxalsäure. Die Menge derselben ist sehr gering.

Das lösliche Calciumsalz wurde mit CO_2 behandelt, und dann, nach dem Filtriren, concentrirt und einige Mal mit Alkohol gefällt, um dasselbe von dem beigemengten $Ca(NO_3)_2$ zu befreien, sodann nochmals mit Alkohol ausgewaschen. Zur Abscheidung der Säure wurde die wässrige Salzlösung mit Oxalsäure behandelt, wobei oxalsaures Calcium entstand; das Filtrat wurde mit $PbCO_3$ gesättigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, und nach dem Entfernen des Bleis eingedampft. Um das erhaltene Produkt von den demselben beigemengten Salzen zu reinigen, wurde es in Aether aufgelöst, nach dessen Verdampfen eine dickliche, nicht krystallisirende, saure, in Wasser lösliche Flüssigkeit erhalten wurde. Die Analyse des im Vacuum getrockneten Produktes gab folgende Resultate.

1. 0,1560 Grm. der Substanz gaben 0,2535 Grm. CO_2 und 0,1100 Grm. H_2O.

2. 0,1480 Grm. der Substanz gaben 0,2415 Grm. CO_2 und 0,0990 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_5H_{10}O_3(COOH)_2$:
C	44,31	44,50	40,38 %
H	7,83	7,43	5,77 „

Berechnet	
für das Lacton $C_7H_{10}O_4$:	für $C_6H_{13}O_4COOH$:
44,21	43,30 %
5,26	7,21 „.

Die Resultate weisen auf die Bildung einer fünfwerthig-einbasischen Säure hin. Aus diesem Grunde war es wichtig, die Analyse des Calciumsalzes derselben zu controliren. Das von früherer Bereitung übrig gebliebene Calciumsalz wurde noch einige Mal mit Alkohol zum völligen Entfernen des $Ca(NO_3)_2$ ausgewaschen und dann, nach dem Trocknen bei 100°, analysirt.

0,6360 Grm. Ca-Salz gaben 0,3805 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. das basische Salz $C_7H_{12}O_6Ca$:
Ca	17,43	17,24 %.

In der That wird die Schlussfolgerung, dass bei der Oxydation eine fünfwerthig-einbasische Säure entstand, bestätigt.

Weiter wurde das Calciumsalz durch Sättigen der analysirten Säure mit kohlensaurem Kalk bereitet. Dieses Salz ist mit dem früherem, welches durch die Einwirkung auf die Säure mit CaO erhalten war, nicht identisch; es schmilzt, namentlich beim Trocknen bei 100°, zusammen, während das frühere dabei in Form eines Pulvers verblieb, und sodann bleibt es beim Aufbewahren im Exsiccator als gummiartige Masse, welche jedoch in trocknen Zustande zu einem Pulver zerrieben werden kann.

Beim Verbrennen dieses Salzes mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei wurden folgende Resultate erhalten:

0,2310 Grm. des Salzes gaben 0,3395 Grm. CO_2 und 0,1235 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $(C_7H_{13}O_6)_2Ca$:
C	40,08	39,43 %
H	5,94	6,10 „.

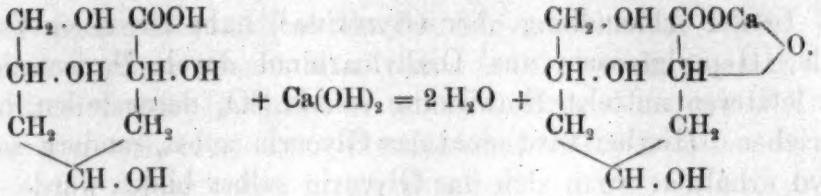
Eine besondere Bestimmung des Ca gab nachstehende Resultate: 0,3135 Grm. des Salzes gaben 0,1000 Grm. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. f. $(C_7H_{13}O_6)_2Ca$:
Ca	9,38	9,38 %

Hiernach stimmen die gewonnenen Zahlen mit den für das neutrale Calciumsalz einer fünfwerthig-einbasischen Säure von nachstehender Constitution berechneten gut überein:

$$COOH-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2.OH.$$

Bei der Einwirkung von CaO auf diese Säure bildet sich, wie angegeben, ein basisches Salz der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6Ca$, gemäss folgender Gleichung:



Die Bildung eines solchen Salzes ist der Bildung des basischen Barytsalzes der Erythrinsäure, welches von Iwig und Hecht[1]) untersucht wurde, völlig analog; dieselben geben demselben folgende Constitutionsformel:

$$CH_2.OH-CH.OH-CH.OH-COOBaOH.$$

Dieses Salz giebt beim Erwärmen, durch Verlust eines Mol. Wasser, ein neues Salz von der Zusammensetzung:

$$CH_2.OH-CH.OH-\underbrace{CH-COOBa.}_{O}$$ [2])

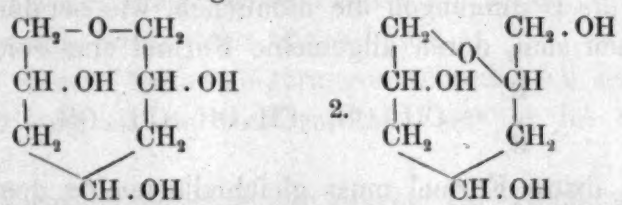
Aehnliche Salze erhielt auch P. Bulitsch[3]) bei der Untersuchung des von ihm erhaltenen Tetraoxy-octolactons.

Somit wird bei der Oxydation des ersten Oxyds von dem fünfwerthigen Alkohol aus Diallylcarbinol eine fünfwerthig-einbasische Säure erhalten, welche, obgleich sie alle Bedingungen zur Bildung eines Lactons besitzt, dessen ungeachtet in ein solches nicht übergeht.

Wir können also auf Grund der erhaltenen Resultate unserem Produkte nicht die Constitutionsformel der dritten Isomeren zuschreiben (vgl. S. 70), d. h.

$$CH_2.OH-\underbrace{CH-CH_2-CH.OH-CH_2-CH}_{O}-CH_2.OH,$$

da bei dessen Oxydation wir die Glycidsäure erhalten müssten; jetzt bleiben nur zwei mögliche Formeln:



Mit grösserer Wahrscheinlichkeit kann die erste Formel aus nachstehenden Gründen angenommen werden.

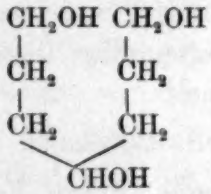
---

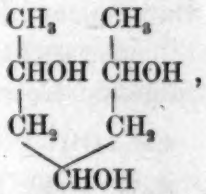
[1]) Ber. **19**, 468 u. **14**, 1760.

[2]) Lamparter, Ann. Chem. **134**, 260.

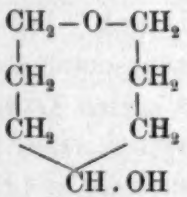
[3]) Dies. Journ. [2] **39**, 79.

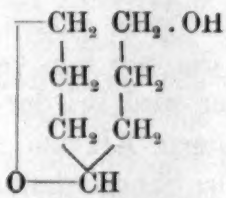
In der Abhandlung über Glycerine[1]) habe ich einen Versuch, Heptylglycerin aus Diallylcarbinol durch Hydratation des letzteren mittelst Einwirkung von H_2SO_4 darzustellen, beschrieben. Hierbei wird nicht das Glycerin selbst, sondern sein Oxyd erhalten; wenn sich das Glycerin selbst bilden würde, so hätte es eine der folgenden Formeln:

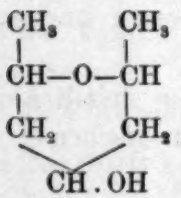
1. 

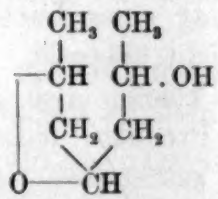
2. 

d. h. es wäre ein diprimär-secundäres oder trisecundäres Glycerin; hiernach wird sein Oxyd eine der vier folgenden Constitutionsformeln haben:

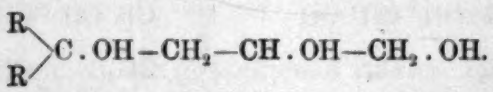
1. 

2. 

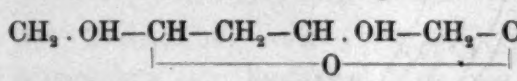
3. 

4. 

Da die von mir untersuchten Glycerine als Hydrate erhalten werden, und nicht als Oxyde, so haben wir einen Grund, die Möglichkeit der zweiten und vierten Formel auszuschliessen, da hier die Bedingungen die nämlichen, wie bei den erwähnten Glycerinen sind, deren allgemeine Formel eine solche ist:



Die dritte Formel muss gleichfalls analog dem Oxyd des fünfwerthigen Alkohols ausgeschlossen werden, wo, wie wir gesehen haben, das resultirende Oxyd die Formel:



[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 396 ff.

nicht haben kann; diese Formel ist wirklich dem dritten Isomeren analog. Somit ist für das Oxyd, welches aus Diallylcarbinol durch Hydratation erhalten wird, einzig die Formel:

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2$$
$$\quad\quad\quad

Einwirkung concentrirter H_2SO_4. — In der Vermuthung, dass dadurch vielleicht das Dioxyd des $C_7H_{11}(OH)O_2$, oder eine Substanz von Aldehyd- oder Keton-Natur erzeugt werde, nahm ich auf 5 Grm. des Produktes 20 Grm. H_2SO_4 (1 Thl. Wasser + 1 Thl. H_2SO_4 von 65,5° B.). Bei gewöhnlicher Temperatur waren nach 24 Stunden keine in Aether löslichen Produkte entstanden (das erwartete Dioxyd musste sich voraussichtlich durch Aether ausziehen lassen); beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade wurde eine sehr unbedeutende Menge einer flüchtigen Flüssigkeit ohne bestimmten Siedepunkt erhalten.

Einwirkung von Anilin. — Nach der Auffassung Einiger[1]) kann man der Dextrose folgende Formel zuschreiben:

$$CH_2—(CH.OH)_4—CH.OH;$$
$$\quad\quad\quad

Ueber einige Piazinabkömmlinge;

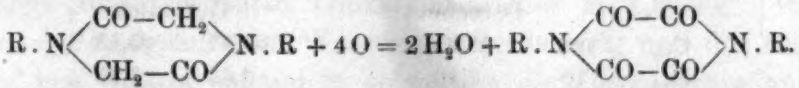
von

P. W. Abenius.

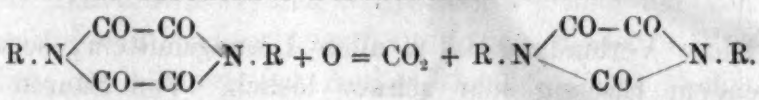
(Schluss.)

II. Einwirkung von Chromsäure auf Diacidihydropiazinderivate in Eisessiglösung.

Lässt man Chromsäure auf eine heisse Lösung eines Diacidihydropiazinderivates in Eisessig einwirken, so tritt leicht Oxydation ein. Obschon die verschiedenen Piazinderivate sich dabei etwas verschieden verhalten, so kann man doch im Allgemeinen annehmen, dass die Reaction in folgenden zwei Phasen verläuft. Zunächst werden die vier Wasserstoffatome des Diacidihydropiazinkerns durch zwei Sauerstoffatome ersetzt, so dass eine Dioxalylverbindung nach folgender Gleichung gebildet wird:

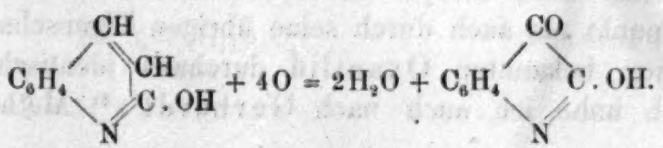


Diese Dioxalylverbindung geht dann bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels unter Austritt von 1 Mol. Kohlensäure in eine substituirte Parabansäure über:



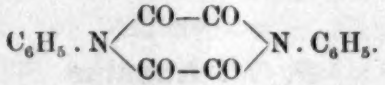
Diese letzte Reaction gewinnt ein besonderes Interesse, weil sie ein Beispiel dafür giebt, dass ein sechsgliedriger Stickstoffkern durch Oxydation direct in einen fünfgliedrigen übergeführt werden kann.

Dieser Vorgang hat eine Analogie in dem Verhalten des Carbostyrils bei der Oxydation. Nach Friedländer und Ostermaier[1]) geht dieses bei Einwirkung von alkalischer Chamäleonlösung in Isatin über, eine Reaction, die in folgender Weise formulirt werden kann:



[1]) Ber. 14, 1921.

Dioxanilid:



Eine abgewogene Menge Diphenyldiacidihydropiazin wurde in Eisessig gelöst, und die fast kochende Lösung tropfenweise ziemlich rasch unter häufigem Umschütteln mit wenig mehr, als der berechneten Menge in Eisessig gelöster Chromsäure versetzt. Die rothe Farbe der Chromsäurelösung ging sogleich in Grün über, und bald setzten sich aus der heissen Lösung kleine, glänzende, dünne, sechsseitige Schuppen ab. Nach Zusatz von aller Chromsäure wurde die Lösung noch höchstens zwei Minuten gekocht. Der gebildete Körper wurde dann abfiltrirt und durch mehrmaliges Auskochen mit Eisessig gereinigt. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet. Die gefundenen Werthe entsprechen der obigen Formel:

		Berechnet:	Gefunden:	
C_{16}	192	65,31	64,47	65,53 %
H_{10}	10	3,40	3,63	3,95 „
N_2	28	9,52	—	9,61 „
O_4	64	21,77	—	—
	294	100,00		

Diese Verbindung ist in allen Lösungsmitteln, sogar in kochendem Eisessig sehr schwer löslich. Von Säuren wird sie nicht angegriffen; mit rauchender Salzsäure kann man sie beliebig lange kochen, ohne eine Veränderung zu bemerken. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt sie dagegen leicht in Anilin und Oxalsäure, die beide in gewöhnlicher Weise nachgewiesen werden konnten.

Wird die Verbindung mit überschüssigem Anilin kurze Zeit erhitzt, so geht sie ziemlich leicht in Lösung, und beim Erkalten krystallisiren schöne, vierseitige, langgestreckte Tafeln aus. Dieser neue Körper erwies sich sowohl durch seinen Schmelzpunkt als auch durch seine übrigen Eigenschaften mit dem schon bekannten Oxanilid durchaus identisch. Zum Vergleich habe ich auch nach Gerhardt's[2]) Methode das

[2]) Ann. Chem. **60**, 308.

Oxanilid dargestellt, und die beiden Präparate völlig übereinstimmend gefunden. Auch eine Stickstoffbestimmung ergab die für das Oxanilid verlangten Werthe.

	Ber. f. $C_{14}H_{12}NO_2$:	Gefunden:
N	11,67	11,67 %.

Die Bildung des Oxanilids aus Dioxanilid kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

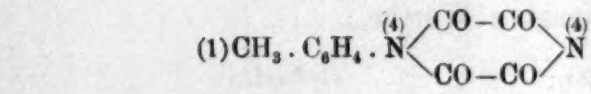
$$C_6H_5 . N\begin{matrix}CO-CO\\CO-CO\end{matrix}N . C_6H_5 + 2C_6H_5 . NH_2 =$$
$$2C_6H_5 . NH . CO . CO . HN . C_3H_5.$$

Verfährt man auf ganz dieselbe Weise, wie oben für die Darstellung des Dioxanilids angegeben worden ist, nur dass man einen grösseren Ueberschuss an Chromsäure zusetzt, und das Kochen 15—20 Minuten fortdauern lässt, so geht das anfangs auskrystallisirte Dioxanilid wieder in Lösung. Wird dann die Essigsäure im Wasserbade verdampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt, so werden die Chromverbindungen leicht gelöst, während ein weisser Körper zurückbleibt. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen genau mit den Angaben Hofmann's[1]) und Stojentin's[2]) über die von ihnen dargestellte Diphenylparabansäure. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in schönen platten Nadeln, die bei 204° schmelzen. Auch in Benzol löst sich der Körper leicht, und krystallisirt daraus in concentrisch gruppirten, langen, weissen Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten. Das Benzol geht sehr leicht schon beim Stehen an der Luft weg, weshalb ich es nicht genau bestimmen konnte. Da die unter denselben Bedingungen gebildete Di-o-tolylparabansäure (s. unten) durchanalysirt worden ist, so habe ich mich hier mit der Stickstoffbestimmung begnügt.

	Ber. f. $C_{15}H_{10}N_2O_3$:	Gefunden:
N	10,53	10,56 %.

[1]) Z. f. Ch. 1861, S. 407.
[2]) Dies. Journ. [2] 32, 9.

Dioxal-p-toluid:



Der Versuch wurde in ganz derselben Weise ausgeführt, wie oben für die Darstellung des Dioxanilids angegeben. Die Chromsäure wurde rasch reducirt, und nach kurzer Zeit fingen kleine, glänzende, sechsseitige Blättchen auszukrystallisiren an. Dieser Körper war in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmolz erst über 300°. Aus Mangel an Material habe ich den gebildeten Körper nicht analysiren können, es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass es Dioxal-p-toluid ist.

Aus der Mutterlauge wurde nach Verdampfen des Eisessigs ein in Alkohol leicht löslicher und in Blättchen krystallisirender Körper gewonnen, der ganz gewiss Di-p-tolylparabansäure[1]) ist.

Oxydation des Di-o-tolyldiacidihydropiazins mit Chromsäure. (Di-o-tolylparabansäure.)

Eine kochende Lösung von 1 Grm. Di-o-tolyldiacidihydropiazin in Eisessig wurde nach und nach mit 3,3 Grm. gleichfalls in Eisessig gelöster Chromsäure versetzt. Die Chromsäure wurde sogleich reducirt, und bei jedem erneuten Zusatze von Chromsäure trat infolge von Gasentwicklung in der Flüssigkeit starkes Schäumen ein. Das weggehende Gas bestand aus Kohlensäure, welche durch die starke Trübung, die sie beim Einleiten in Barytwasser hervorbrachte, erkannt wurde. Als die Reaction beendet war, wurde der Eisessig im Wasserbade verdampft, und die Chromverbindungen mit Wasser gelöst. Hierbei blieb ein weisser Körper zurück, der einmal aus Alkohol, dann mehrmals aus Benzol umkrystallisirt wurde, bis der Schmelzpunkt bei 202°—203° constant blieb. Bei 100° verliert die Substanz Benzol. Die Elementaranalyse, die mit bei 100° getrocknetem Präparat ausgeführt wurde, ergab die Formel: $C_{17}H_{14}N_2O_3$.

[1]) Vergl. Landgrebe: Ber. 10, 1590.

		Berechnet:	Gefunden:	
C_{17}	204	69,39	69,02	68,89 %
H_{14}	14	4,76	4,83	5,22 „
N_2	28	9,52	—	9,49 „
O_3	48	16,33	—	—
	294	100,00		

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_3 + {}^1/_2$ Mol. Benzol:		Gewichtsverlust bei 100°:	
Benzol	11,71	11,46	11,92 %.

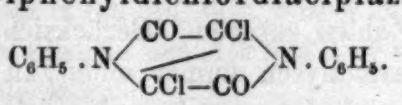
Die Verbindung ist in Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, in Aether schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Nadeln. Aus Benzol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in kugelförmig gruppirten, langen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°—203°.

Durch alle diese Eigenschaften, sowie durch die Analyse erwies sich der Körper mit der von Berger[1]) aus Dioxalyl-di-o-tolylguanidin dargestellten Di-o-tolylparabansäure ganz identisch.

Dieser Körper war der einzige, den ich durch Oxydation des Di-o-tolyldiacidihydropiazins mit dem fraglichen Oxydationsmittel in reinem Zustande bekommen konnte. Obschon viel weniger als die berechnete Menge Chromsäure zugesetzt wurde, entstand doch immer eine grosse Quantität der Parabansäure, und die leichter löslichen Nebenprodukte schienen zum grössten Theil aus unangegriffenem Di-o-tolyldiacidihydropiazin zu bestehen. Die Dioxalylverbindung des o-Toluidins scheint demnach, wenn sie überhaupt bei dieser Reaction gebildet wird, so leicht weiterer Oxydation unterworfen zu sein, dass sie nicht auf diese Weise dargestellt werden kann.

III. Dichlordiacipiazine.

Diphenyldichlordiacipiazin:



Die Darstellung des Diphenyldichlordiacipiazins durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid

[1]) Ber. 12, 1856.

auf Diphenyldiacidihydropiazin lässt sich in derselben Weise durchführen, wie die Darstellung der entsprechenden o-Tolylverbindung.[1])

Sobald die Reaction beendet, wird das Produkt mit Wasser zersetzt, und der dabei gebildete Körper in kochendem Alkohol gelöst. Bleibt hierbei ein schwer löslicher Bodensatz von unangegriffenem Diphenyldiacidihydropiazin zurück, so kann man dieses durch schnelles Filtriren der heissen Lösung zum grössten Theil entfernen. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten das Dichlordiacipiazin in weissen Nadeln oder Prismen, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt werden. Die aus Alkohol krystallisirte Substanz enthält 1 Mol. Krystallalkohol, der theilweise im Exsiccator, vollständig beim Erhitzen auf 100° weg geht.

	Ber. f. $C_{16}H_{10}N_2O_2 + C_2H_5OH$:	Gefunden:
C_2H_5OH	12,14	12,09 %.

Die Elementaranalyse, die mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt wurde, ergab Folgendes (die Werthe sind mit den für die Formeln: $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$ und $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$ berechneten Zahlen zusammengestellt):

	Gefunden:				Berechnet:			
C	58,11	58,35	—	—	C_{16}	57,32	C_{16}	57,66 %
H	5,05	5,11	5,05	—	H_{12}	3,58	H_{10}	3,00 „
N	—	—	—	—	N_2	8,35	N_2	8,41 „
Cl	—	—	—	27,71	Cl_2	21,19	Cl_2	21,32 „
O_2	—	—	—	—	O_2	9,56	O_2	9,61 „
						100,00		100,00 %

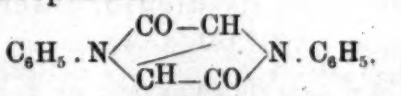
Vergleicht man die gefundenen Werthe mit den für die Formeln: $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$ und $C_{16}H_{10}N_2Cl_2O_2$ berechneten, so erkennt man, dass die Analysenergebnisse ganz entschieden zu Gunsten der wasserstoffärmeren Formel sprechen. Man darf deshalb auch für die anderen in gleichartiger Weise dargestellten chlorhaltigen Piazinderivate eine analoge Zusammensetzung annehmen, obwohl die Analysen derselben nicht so scharf stimmende Zahlen ergaben. Berücksichtigt man jedoch, dass die Elementaranalysen immer einen zu hohen Wasserstoffgehalt geben, so findet man (s. unten), dass auch hier die wasserstoffärmere Formel wahrscheinlicher ist.

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 310.

Das Diphenyldichlordiacipiazin ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 247°. Von Säuren wird es nicht angegriffen, aber beim Erwärmen mit Alkalien wird es leicht zersetzt, wobei ein starker Geruch nach Phenylcarbylamin hervortritt, und die Lösung deutliche Reaction auf Chlor giebt. Unter den Zersetzungsprodukten habe ich jedoch keine fassbare Verbindung isoliren können.

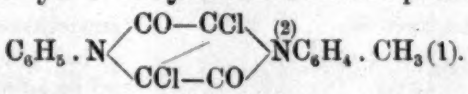
Auch bei der Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zink und Essigsäure, Jodwasserstoffsäure und Phosphor, treten die Chloratome leicht aus. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor habe ich einen wohl krystallisirenden, chlorfreien Körper bekommen, mit grosser Wahrscheinlichkeit das

Diphenyldiacipiazin:



Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen kommen den für diese Formel verlangten Werthen ziemlich nahe. Ich habe die Untersuchung dieses Körpers noch nicht abschliessen können, hoffe jedoch bald auf ein näheres Studium dieser Verbindung zurückkommen zu können.

Phenyl-o-tolyldichlordiacipiazin:



Die Darstellung wurde in der zuvor beschriebenen Weise bewerkstelligt. Die Reaction trat leicht ein, war aber nach 2—3 Minuten beendet, und das Produkt bildete eine feste, braune Masse. Diese wurde mit Wasser zersetzt, wobei ein rother amorpher Körper entstand, welcher in heissem Alkohol gelöst wurde. Aus der Lösung, die stark roth gefärbt war, setzten sich beim Erkalten fast weisse Nadeln ab, die nach einigem Umkrystallisiren aus Alkohol rein weiss waren und bei 174°—175° schmolzen.

In Alkohol, Aether und Benzol ist diese Verbindung sehr leicht, in Ligroin schwer löslich; sie krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung in feinen, weissen, concentrisch gruppirten

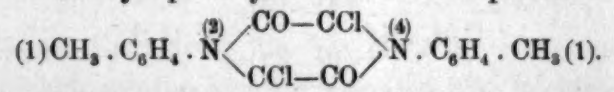
Nädelchen. Durch Erwärmen mit Alkalien wird der Körper zersetzt, und riecht nach Carbylamin.

	Gefunden:				Berechnet:			
	I.	II.	III.	IV.				
C	58,31	58,49	57,92	—	C_{17}	58,45	C_{17}	58,79 %
H	4,01	3,79	3,75	—	H_{14}	4,01	H_{12}	3,46 „
N	—	—	—	—	N_2	8,02	N_2	8,07 „
Cl	—	—	—	20,75	Cl_2	20,35	Cl_2	20,46 „
O	—	—	—	—	O_2	9,17	O_2	9,22 „
						100,00		100,00 %

Analyse III wurde im Schiffchen im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Aus den unter Diphenyldichlordiacipiazin angeführten Gründen, habe ich die Formel: $C_{17}H_{12}N_2Cl_2O_2$ als die richtige angenommen.

o-Tolyl-p-tolyldichlordiacipiazin:



Die Darstellung dieser Verbindung und der Verlauf der Reaction sind ganz dieselben, wie für die zwei obigen angegeben worden ist. Das Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisirt, und nach einigem Umkrystallisiren wurden rein weisse, dünne Nadeln erhalten, welche bei 146° schmolzen und in heissem Alkohol sehr leicht löslich waren. Aus Alkohol krystallisirt der Körper mit 1 Mol. Alkohol, welcher bei 100° entweicht.

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2 + C_2H_6O$:	Gewichtsverlust bei 100°
C_2H_6O	11,30	12,29 %

Die Verbrennung der alkoholfreien Substanz ergab Folgendes:

	Berechnet:			Gefunden:
C_{18}	59,50	C_{18}	59,83	59,11 %
H_{16}	4,41	H_{14}	3,88	4,17 „
N_2	7,71	N_2	7,76	—
Cl_2	19,56	Cl_2	19,67	19,89 „
O_2	8,82	O_2	8,86	—
	100,00		100,00	

Die letztere Formel: $C_{18}H_{14}N_2Cl_2O_2$ entspricht der oben angenommenen Constitutionsformel.

Upsala, Universitätslaboratorium, September 1889.

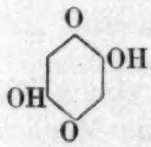
Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Para-dioxy-p-chinone;

von

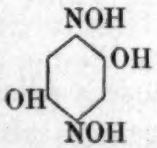
Fr. Kehrmann und **W. Tiesler.**

Die Untersuchung der bei der Oximirung der p-Dioxy-p-chinone entstehenden Produkte hat zu einem ganz unerwarteten Ergebnisse geführt. Sie hat nämlich gezeigt, dass das Paradioxychinon, welches vor einiger Zeit von Nietzki und Schmidt erhalten worden ist, sowie sein von uns kürzlich beschriebenes Chlorderivat von salzsaurem Hydroxylamin allerdings angegriffen werden, aber in anderer Weise, wie es vorhergesehen werden konnte.

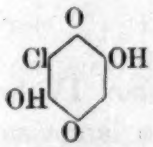
Nach bisherigen Erfahrungen sollte man erwarten, dass aus p-Dioxychinon I in normaler Weise ein Dioxim von der Formel II, aus Chlor-p-dioxychinon III zunächst ein Monoxim IV und dann möglicherweise ein Dioxim V gebildet würde.



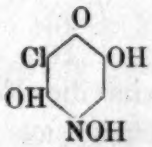
I.



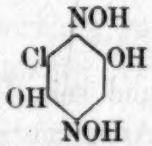
II.



III.



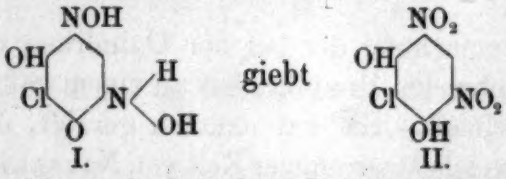
IV.



V.

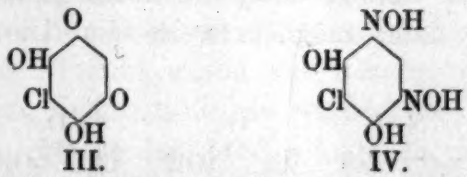
In der That besitzen die aus Dioxychinon und seinem Chlorderivat durch NH_4OCl in glatter Reaction gebildeten Substanzen die procentische Zusammensetzung normaler Dioxime; allein deren Untersuchung hat bestimmt ergeben, dass in diesen Substanzen die stickstoffhaltigen Gruppen nicht in Para-Stellung, sondern in Meta-Stellung stehen. Es folgt dies nothwendig aus dem Umstand, dass diese Oxime sowohl durch Oxydation, wie durch Reduction nicht in Derivate des Hydrochinons, sondern in die bereits bekannten symmetrischen Diamido-, respective Dinitro-Resorcinderivate übergeführt werden, welche die stickstoffhaltigen Gruppen bewiesener Massen in Meta-Stellung enthalten. Im Folgenden sollen die Thatsachen angeführt werden, welche dies Resultat ergeben haben.

Auf die erwähnten Verhältnisse wurden wir zuerst aufmerksam, als sich zeigte, dass das Oxydationsprodukt des vermeintlichen normalen Chlordioxychinondioxims mittelst verdünnter Salpetersäure identisch war mit dem in einer früheren Mittheilung beschriebenen Chlorderivat des Diamidoresorcins II von Typke.[1]) Dem sogenannten Dioxim des Chlordioxychinons wird demnach wohl Formel I zukommen.



I. II.

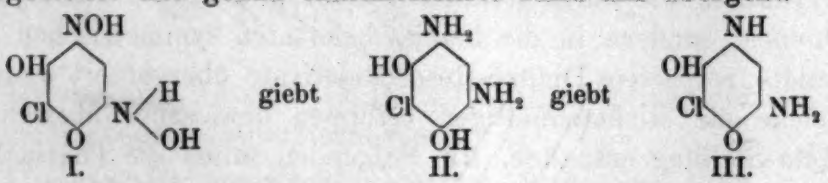
Es wäre hiernach bei der Oximirung nur ein Chinonsauerstoffatom des Chlordioxychinons durch (NOH) und gleichzeitig ein in Meta-Stellung dazu befindliches Hydroxyl durch NH.OH ersetzt worden. Man könnte auch die Annahme machen, dass die Dioxychinonderivate sich von dem hypothetischen Meta-Chinon ableiten, dass dann das Chlordioxychinon die Formel III



III. IV.

und sein Dioxim die Formel IV besässe. Allein eine solche Annahme erscheint uns so lange zu gewagt, als die Möglichkeit der Existenz von Meta-chinonen fraglich ist, und wir halten daher Formel I für diejenige, welche den bestehenden Verhältnissen am besten Rechnung trägt

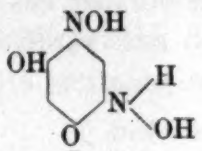
Eine Bestätigung dieser Formel hat ferner die Reduction des Dioxims I zu dem entsprechenden Amidokörper geliefert. Hierbei wird das in der citirten Abhandlung bereits erwähnte Monochlordiamidoresorcin II in glatter Reaction gebildet, welches durch Oxydation in das zugehörige, ebenfalls bereits dargestellte und genau charakterisirte Imid III übergeht.



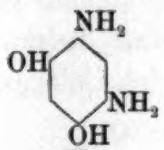
I. II. III.

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 490.

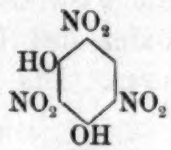
In theilweisem Widerspruch mit diesen Beobachtungen standen jedoch einige Resultate der kürzlich erschienenen interessanten II. Abhandlung von Nietzki und Schmidt[1]) über einige Derivate des Paradioxychinons, insofern jene Forscher das Produkt der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinon als das normale Dioxim desselben ansahen und dessen Reduktionsprodukt nebst einigen Abkömmlingen des letzteren in Folge dessen consequenter Weise als Para-Substitutionsprodukte des Hydrochinons beschrieben haben. Eine Wiederholung der Versuche von Nietzki und Schmidt hat indessen unsere Beobachtungen vollkommen bestätigt, indem der Nachweis geführt werden konnte, dass das sogenannte Dioxim des Dioxychinons, dem Oximderivat des Chlordioxychinons vollkommen entsprechend, ebenfalls beide stickstoffhaltigen Gruppen in M-Stellung enthält, wie es Formel I zum Ausdruck bringt, da es durch Reduction



I.



II.



III.

das Diamidoresorcin II von Typke, durch Einwirkung von Salpetersäure unter gleichzeitiger Nitrirung gewöhnliches Trinitro-resorcin III liefert.

Die für vorstehende Entwicklung in Betracht kommenden Körper sind theils in beiden vorhergehenden Abhandlungen beschrieben, theils bereits seit langem bekannt. Es erübrigt uns nur noch, die Darstellung des sog. Chlordioxychinon-dioxims, sowie der Reductions- und Oxydationsprodukte beider Dioxime zu beschreiben.

Monochloroxamido-oxychinon-oxim.
$C_6H.Cl.(NOH).O.(NHOH).OH.$

Bildet sich sehr glatt, wenn man Chlordioxychinon fein gepulvert mit wenig Wasser und etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. An Stelle der allmählich verschwin-

[1]) Ber. 22, 1653.

denden gelbrothen Chinonpartikelchen erscheinen fast farblose, ziemlich compacte, körnige Krystalle, welche nach beendeter Umsetzung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und ohne weitere Reinigung exsiccatortrocken analysirt wurden. Die durchsichtigen Krystalle werden unter dem Schwefelsäureexsiccator, wahrscheinlich unter Krystallwasserverlust, vollkommen undurchsichtig und hellgrau. Sie zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen und sind in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak, Benzol u. s. w. fast unlöslich, leicht in ätzenden Alkalien zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche sich jedoch, namentlich beim Erwärmen unter Braunfärbung zersetzt. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht der Körper mit bräunlichgelber Farbe in Lösung und verwandelt sich in eine gelbgefärbte, in Wasser ziemlich lösliche, beim Erkalten nur bei grosser Concentration in langen Nadeln auskrystallisirende Substanz, welche noch nicht weiter untersucht worden ist. Eine ganz ähnliche Veränderung erleidet das sog. Dioxim des Dioxychinons beim Erwärmen mit verdünnten Säuren. Die Analyse des Chloroxy-chinonoxamidoxims ergab:

	Ber. f. $C_6H_5N_2ClO_4$:	Gefunden:
C	35,20	35,04
H	2,44	2,69
N	13,69	14,28
Cl	17,36	17,10

Suspendirt man das feingepulverte Oxim in verdünnter Salzsäure und setzt etwas mehr als die berechnete Mengen Zinnchlorür zu, so löst es sich allmählich unter Erwärmung fast farblos auf, und bei genügender Concentration krystallisirt das bereits erwähnte Zinndoppelsalz des Chlor-diamido-resorcins aus. Dasselbe wurde zwecks sicherer Identificirung durch Schütteln seiner ammoniakalischen Lösung mit Luft in das Chlor-amido-oxychinonimid übergeführt, welches alle Eigenschaften des in der angeführten Abhandlung hinreichend charakterisirten Präparates besass.

Starke rauchende Salpetersäure löst das Oxim unter sehr heftiger Reaction und zerstört dasselbe fast vollständig. Mässigt man die Einwirkung durch gutes Kühlen und Anwendung von Salpetersäure des spec. Gew. 1,30, so löst es sich unter schwacher Gasentwickelung auf, indem bald eine Ausscheidung

kleiner gelber Nädelchen beginnt, welche die Flüssigkeit breiig erstarren machen. Nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt und aus wenig siedendem Alkohol zweimal umkrystallisirt, schmolzen die erhaltenen langen, hellgelben Nadeln bei 181° und waren in jeder Beziehung identisch mit dem bereits beschriebenen Chlorderivat des Dinitroresorcins von Typke.

Behandelt man das Oximderivat des Dioxychinons von Nietzki in der beschriebenen Art und Weise mit Salzsäure und Zinnchlorür, so scheidet die klare Lösung auf Zusatz rauchender Salzsäure das Chlorhydrat des symmetrischen Diamido-resorcins ab, welches ebenfalls durch die Ueberführung in das Amido-oxy-chinonimid identificirt wurde.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 verwandelt das Oxim dagegen nicht ganz glatt in Styphninsäure, welche nach dem Verdünnen mit Aether ausgeschüttelt, durch Ueberführung in das schwer lösliche neutrale K-Salz, Wiederausfällen mit verdünnter Säure gereinigt, aus Alkohol in hexagonalen Täfelchen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei 174°—175° lag.

Freiburg, im August 1889.

Studien über Diastase;

von

C. J. Lintner und F. Eckhardt.

III.

Nachdem wir die Fortsetzung der Studien über Diastase, welche der eine von uns vor einigen Jahren begonnen,[1]) dieses Mal zuerst in der Zeitschrift fürs gesammte Brauwesen, 1889 Bd. 12, veröffentlichten, möge es uns gestattet sein, mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung, in welcher sich genauere Angaben über die Ausführung der Versuche vorfinden, an dieser Stelle die wesentlichsten Ergebnisse unserer Untersuchungen kurz mitzutheilen.

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 378; **36**, 481.

Unsere Mittheilung zerfällt in 2 Theile, von denen sich der eine mit dem diastatischen Ferment der ungekeimten Gerste (resp. des Weizens), und zwar mit der Frage nach der Identität dieses Fermentes mit der Malzdiastase beschäftigt, während der andere die sogenannte künstliche Diastase von Reychler zum Gegenstande hat.

Wenn es sich darum handelt zu entscheiden, ob das Ferment des ungekeimten Getreides und die Malzdiastase gleich oder verschieden sind, so muss man sich natürlich lediglich darauf beschränken nachzuforschen, wie sich die beiden Fermente bezüglich ihrer Wirkungsweise verhalten. Ihre chemische Natur zu ermitteln, ist zur Zeit leider ein Ding der Unmöglichkeit. Nur das eine mag hier angeführt werden, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, aus dem Weizen oder der Gerste auf dem gleichen Wege, wie beim Malze, ein einigermassen reines und wirksames Ferment zu gewinnen. Bezüglich der Umwandlungsprodukte, welche das Ferment des ungekeimten Getreides aus der Stärke erzeugte, ist zu bemerken, dass wie beim Malz Dextrin und Maltose auftreten. Von einer Cerealose, einer neuen Zuckerart, welche Cuisinier bei der Einwirkung des Fermentes von ungekeimtem Getreide auf Stärke erhalten haben will, konnte niemals etwas beobachtet werden. Es wurde stets Maltose gefunden. Insofern verhält sich also das Gersten- und Weizenferment wie die Diastase des Malzes. Sein Lösungsvermögen ist indessen, wie schon früher wiederholt hervorgehoben und wie durch specielle Angaben belegt wird, geringer.

Als ein besonders geeignetes Mittel, die Wirkungsweise der beiden Fermente zu charakterisiren, erschien es, die Abhängigkeit der bei der Einwirkung auf Stärke entstehenden Zuckermenge von der Einwirkungstemperatur zu studiren und die erhaltenen Werthe bildlich in einer Curve zum Ausdruck zu bringen. Die Abscissen der Curven sollten die Temperaturgrade nach Celsius von 0—100 angeben, während die Ordinaten des sogen. Reductionsvermögen massen. Waren die beiden Fermente in ihrer Wirkung identisch, so mussten die ihnen zukommenden Curven das gleiche Bild geben.

Ueber die für die Malzdiastase hier in Betracht kommenden Verhältnisse lagen bereits von Kjeldahl in seinen schönen Untersuchungen über die zuckerbildenden Fermente Angaben

und Curven vor. Da indessen Kjeldahl zu seinen Versuchen sich des Kartoffelstärkekleisters bediente, bei dem geringen Lösungsvermögen des Gerstenfermentes für die in Frage kommenden Versuche aber lösliche Stärke verwendet werden musste, so konnten die von Kjeldahl construirten Curven nicht ohne weiteres angenommen werden. Zunächst war man darauf bedacht, Gersten und Malzauszüge von gleichem Fermentativvermögen anzuwenden.

Die Versuche mit Malzdiastase ergaben nun eine Curve mit einem Optimum der Diastasewirkung bei 50°, bei 55° ist schon eine geringe Abnahme bemerklich, bei 62° ist dieselbe schon sehr stark. Als günstigstes Temperaturintervall kann 50°—55° bezeichnet werden.

Die mit Gerstenauszug erhaltene Curve zeigt nun in der That einen andern Verlauf. Zwar ist als Temperaturoptimum auch 50° anzunehmen. Das günstigste Intervall liegt aber mehr bei 45°–50° und besonders beachtenswerth ist der Umstand, dass die Curve beträchtlich höher ansetzt als die vorhergehende, da schon bei 4° das Reductionsvermögen so hoch ist, wie beim Malz bei 14,5°. Dagegen erreicht das Reductionsvermögen im Maximum nur 41,2, während bei Malz das Maximum 51,0 beträgt, obwohl bei 35° das Reductionsvermögen in beiden fast das gleiche war. Endlich fällt die Curve weniger steil ab. Es ist nun klar, warum bei der Einwirkung eines Gerstenauszuges auf lösliche Stärke bei 50° die Jodreaction viel langsamer verschwindet, als bei Anwendung eines Malzauszuges von gleichem Fermentativvermögen. Es rührt dies eben davon her, dass die Intensität der Zuckerbildung eines Gerstenauszuges bei 50° geringer ist als die des Malzes, während bei gewöhnlicher Temperatur unter den Bedingungen der Fermentativbestimmung das Umgekehrte der Fall ist.

Tritt also schon hier ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung von Gerste und Malzauszügen zu Tage, so ist ein solcher noch mehr in die Augen springend bei der Verflüssigung der Stärke.

Zwar kann ein Verflüssigungsvermögen den Gersten-, resp. Weizenauszügen nicht abgesprochen werden, jedoch ist dasselbe so gering, dass es nur bei Anwendung verhältnissmässig sehr grosser Mengen oder sehr concentrirter Auszüge sichtbar wird,

während es vorkommen kann, dass unter Verhältnissen, unter denen Diastase noch intensiv verflüssigt, mit Gerstenauszügen nichts hiervon zu bemerken ist.

Bei der oben erwähnten Temperaturcurve hat es überrascht, dass bei 62° (das Temperaturoptimum von Kjeldahl ist 63°) schon eine so starke Abnahme der Zuckerbildung eintrat. Da dort mit Stärkelösung gearbeitet wurde, wiederholte man die Versuche mit löslicher Stärke und Stärkekleister neben einander bei 50°, 55° und 62°. Dabei ergab sich für lösliche Stärke R = 50,16 bei 50°; R = 50,02 bei 55°; R = 27,30 bei 62°; für Stärkekleister: R = 49,83 bei 50°; R = 50,23 bei 55°; R = 35,24 bei 62°. Es liegt also in beiden Fällen das günstigste Temperaturintervall bei 50°—55°. Auffallend erscheint, dass bei Anwendung eines Stärkekleisters die Temperatur von 62° einen weniger starken Rückgang aufweist als bei Anwendung einer Stärkelösung. Vielleicht giebt das Verhalten der Diastase gegen höhere Temperatur in rein wässriger Lösung einerseits und bei Gegenwart von Stärke andererseits eine Erklärung an die Hand. Wie der eine von uns (L.) nachgewiesen, wird in wässriger Lösung die Diastase durch hohe Temperatur weit mehr geschwächt als bei Gegenwart von Stärke. Es wäre nun nicht undenkbar, dass der schützende Einfluss der Stärke beim Stärkekleister und dessen Umwandlung mächtiger ist als bei Stärkelösungen.

Ueber die sogenannte künstliche Diastase von Reychler. — In seiner Mittheilung über die Entstehung eines diastatischen Fermentes aus Weizenkleber durch die Einwirkung verdünnter Säuren[1]) bemerkt Reychler: „es ist nicht unwahrscheinlich, dass beim Keimungsprocesse der Gerste und anderer Samen die Löslichkeit und Fermentkraft eines Theils der Eiweisskörper durch ähnliche Reactionen bewirkt werde, wie beim Auflösen des Klebers in einer sehr verdünnten Säure".

Nach den Angaben Reychler's und den Erfahrungen der Verfasser über das Ferment der ungekeimten Gerste, resp. des Weizens, schien es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die sogen. künstliche Diastase wohl mehr dem im Weizen bereits vorhandenen Fermente zu vergleichen oder mit dem-

[1]) Ber. 1889, S. 414.

selben identisch wäre, als mit der beim Keimungsprocess entstehenden Diastase des Malzes. Es lag die Vermuthung nahe, dass eine directe Neubildung von Ferment bei den Reychler'schen Versuchen gar nicht stattfinde, sondern nur die Lösung des vorhandenen Fermentes begünstigt werde, dadurch, dass die zähe Beschaffenheit des Klebers, welche die Löslichkeit des Fermentes mechanisch verhindern konnte, durch die Einwirkung der Säure aufgehoben werde. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurden mit Hilfe der von dem einen von uns (L.) angegebenen Methode zur Bestimmung des Fermentativvermögens diastatischer Lösungen die Versuche von Reychler in modificirter Form wiederholt, durch neue Versuche ergänzt und andrerseits analog dem im ersten Abschnitt eingeschlagenen Verfahren die Reychler'schen Fermentlösungen charakterisirt.

Die Beobachtung Reychler's, dass bei der Behandlung von Weizenmehl und Kleber (ebenso von Mucedin, welches die Verf. prüften) mit verdünnten Säuren fermentative Lösungen erhalten werden, konnte bestätigt werden.

Die Lösungen gleichen in ihren Wirkungen indessen ganz und gar den Gersten- und Weizenauszügen. Sie können daher nicht den Malzauszügen an die Seite gestellt werden. Man kann also auch nicht von künstlicher Diastase sprechen, sofern man unter Diastase schlechthin das Ferment des Malzes versteht.

Was die Entstehung des Ferments betrifft, so sind wir weit entfernt anzunehmen, dass das Ferment aus dem Kleber oder einem bekannten Bestandtheil desselben, etwa dem Mucedin, entstehe. Wenn das der Fall wäre, so müssten weit wirksamere Auszüge als in Wirklichkeit erhalten werden, und es wäre kein vernünftiger Grund einzusehen, weshalb nicht das Mucedin z. B. nach und nach völlig sollte in Ferment übergeführt werden können. (Wenn man erwägt, dass 0,12 Mgrm. Diastase, deren Reinheit nicht unbestreitbar erwiesen ist, nach der angewendeten Methode der Fermentativbestimmung so viel Zucker producirten, dass 5 Ccm. Fehling'sche Lösung reducirt wurden, so kann man mit Zugrundelegung dieses Verhältnisses und der bei der Fermentativbestimmung erhaltenen Cubikcentimeterwerthe berechnen,

dass das Mucedin im Maximum 2% und der Kleber 2,4% diastatisches Ferment lieferten.) Man ist vielmehr zu der Annahme gezwungen, dass dem Kleber, sowie dem Mucedin eine Substanz anhafte, welche, ebenso wenig gekannt, wie das diastatische Ferment, selbst bei der Behandlung mit verdünnter Säure oder bis zu einem Grade vielleicht schon mit Wasser allein in das Ferment übergehe. Diese hypothetische Substanz kann man sehr wohl als Fermentogen oder Zymogen bezeichnen.

Die Malzdiastase verdankt ihre Entstehung unzweifelhaft den chemischen Vorgängen, welche sich bei der Keimung des Kornes abspielen, die wir noch keineswegs übersehen können. Jedenfalls ist es kein so einfacher, im Laboratorium nachzuahmender Vorgang, wie die Einwirkung verdünnter Säuren auf gewisse Substrate, welcher hierbei eine Rolle spielt. Dass etwa die Bakterien bei der Entstehung der Diastase mit im Spiele sind, erscheint uns völlig ausgeschlossen, wie es ja auch durch exacte Untersuchungen festgestellt ist, dass im Innern des Getreidekorns keine Bakterien vorkommen. Bei einzelnen unserer Versuche traten bei längerer Einwirkung auch Bakterien auf. Dieselben zeigten unter dem Mikroskop bald Stäbchen-, bald Kokkenform; fördernd auf die Fermentbildung wirken dieselben wohl nicht ein. Bei Versuchen, in welchen frische Kleberlösungen mit Bakterien aus älteren Lösungen infizirt wurden, konnte niemals eine raschere Steigerung der Fermentwirkung beobachtet werden.

München, November 1889.

Untersuchungen über Sulfonsäurecyamide;

von

Paul Hebenstreit.

Von den Derivaten des Cyanamids, welche ein Säureradical für ein Wasserstoffatom substituirt enthalten, sind bis jetzt nur solche dargestellt worden, in denen das Wasserstoffatom durch ein Carbonsäureradical vertreten ist.

Diese Verbindungen zeigen die Eigenschaften ziemlich starker Säuren, da das typische Wasserstoffatom des Amids sowohl durch Metalle, unter Bildung von beständigen Salzen, als auch durch Alkohol- und Säureradicale vertreten werden kann.

Es liess sich vermuthen, dass die sehr beständigen Sulfonsäuren ähnliche, wohlcharakterisirte Verbindungen bilden würden, die, der starken Säurenatur der Sulfonsäuren entsprechend, in noch stärkerem Masse negative Eigenschaften zeigen würden, als die Carbonsäurecyamide.

Auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. Drechsel unternahm ich eine Reihe von Versuchen zur Herstellung dieser Verbindungen, welche in der That in ihrem chemischen Verhalten die gehegten Vermuthungen vollkommen bestätigten.

Die Resultate meiner Untersuchungen lege ich im Folgenden nieder.

Wie schon Bässler[1]) und Mertens[2]) gefunden haben, gelingt es nicht, durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumcyamid auf Säurechloride oder Anhydride die betreffenden Säurecyamide direct herzustellen. Der Process verläuft regelmässig in der Weise, dass sich das Natriumsalz des Säurecyamids und Cyanamid bildet, also das im Verlauf der Umsetzung entstandene Säurecyamid unter Rückbildung von Cyanamid in sein Natriumsalz verwandelt wird. Lässt man daher 2 Mol. Natriumcyamid auf 1 Mol. Säurechlorid oder Anhydrid wirken, so tritt eine glatte Umsetzung ein, indem das Natriumsalz des betreffenden Säurecyamids, Cyanamid und bei Anwendung von

[1]) Dies. Journ. [2] 17, 1. [2]) Das. 16, 165.

Säurechloriden Chlornatrium, bei Anwendung von Säureanhydriden das Natriumsalz der Säure entsteht.

Diese Erfahrungen benutzte ich zur Darstellung der Natriumsalze der Sulfonsäurecyamide.

Benzolsulfonnatriumcyamid.

Das Benzolsulfonnatriumcyamid stellte ich dar aus Benzolsulfonchlorid und Natriumcyamid. Ersteres gewann ich aus benzolsulfonsaurem Natrium durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid. Das wiederholt mit Wasser gewaschene und gut getrocknete Oel wurde durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt.

Das Natriumcyanamid erhielt ich aus Cyanamid und dieses nach der Volhard'schen Methode aus Sulfoharnstoff durch Entschwefelung desselben vermittelst frisch gefällten, in Wasser aufgeschlämmten Quecksilberoxydes.

Unter der Voraussetzung, dass der Process nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$C_6H_5 . SO_2Cl + 2\,\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix}\!\!>\!N = C_6H_5 . \begin{matrix}SO_2\\Na\\CN\end{matrix}\!\!>\!N + NaCl + \begin{matrix}H\\H\\CN\end{matrix}\!\!>\!N ,$$

brachte ich zunächst reines Benzolsulfonchlorid mit trocknem Natriumcyamid in äquivalenten Mengen zusammen. Hierbei fand eine so heftige Einwirkung statt, dass die Substanz zum grossen Theil verkohlte. Starke Abkühlung hinderte die Zersetzung nicht. Es wurde, so weit es sich wahrnehmen liess, zuerst Ammoniak, dann Cyanwasserstoffsäure entwickelt.

Um die Heftigkeit der Reaction zu mildern, wurde das trockne Natriumcyamid in ca. 300 Ccm. Aether suspendirt, und unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens die äquivalente Menge Chlorid zunächst in der Kälte zugefügt. Da hierbei keine merkliche Erwärmung eintrat, auch nach längerem Stehen sich keine Einwirkung zeigte, so erwärmte ich den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum gelinden Sieden des Aethers. Nach kurzer Zeit trat die Reaction mit einem Male ein, die Temperatur erhöhte sich derartig, dass ein Theil der Masse durch die Aetherdämpfe im Kühlrohr emporgeschleudert wurde.

Der Versuch wurde nunmehr in folgender Weise abgeändert.

19,5 Grm. trocknes Natriumcyamid wurden in ungefähr 400 Ccm. Aether suspendirt, der Kolben, in dem sich dasselbe befand, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade schwach erwärmt und durch das Kühlrohr, bei gleichzeitigem, fortwährendem Schütteln des Kolbens 27 Grm. Benzolsulfonchlorid in kleinen Mengen zugefügt. Die Einwirkung vollzieht sich auf diese Weise langsam. Anfangs bleibt der Aether in ruhigem Sieden, nach Zusatz der Hälfte des Chlorides tritt ein heftigeres Aufschäumen ein, welches bis zum völligen Zusatz des Chlorides andauert. Die Reaction ist beendet, wenn der Geruch nach Benzolsulfonchlorid verschwunden ist. Nach Verlauf von 2 Stunden war die Umsetzung vollendet.

Das Reactionsgemisch, eine krümelige, gelblich gefärbte Masse, wurde vom Aether befreit und so lange mit reinem Aether ausgewaschen, bis sich in dem Filtrat Cyanamid nicht mehr nachweisen liess.

Die so gereinigte Masse war ein Gemisch von Benzolsulfonnatriumcyanamid, Kochsalz und benzolsulfonsaurem Natrium. Das erstere ist in Aceton leicht löslich, die gebildeten Nebenprodukte sind darin unlöslich. Auf Aetherzusatz fällt das Salz aus der Acetonlösung wieder aus.

Die gepulverte Masse wurde demgemäss in Aceton gelöst, die Lösung von den ungelöst gebliebenen Nebenprodukten abfiltrirt und allmählich mit Aether versetzt. Die zunächst entstehende Trübung verschwindet wieder beim Umrühren mit einem Glasstabe; hat man jedoch so viel Aether zugesetzt, dass die Trübung eine dauernde bleibt, und beginnt man nun mit einem Glasstab kräftig zu rühren, so scheiden sich nach kurzer Zeit kleine Krystallnadeln aus, die sich sofort in dicken Massen zu Boden setzen. Die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar und wasserhell.

Ein reichlicher und schneller Zusatz von Aether zur acetonigen Lösung lässt das Salz als ölige Schicht auf dem Boden des Gefässes sich absetzen, dieselbe wird zwar nach längerem Stehen oder kräftigem Umrühren krystallinisch, die Masse ist aber wieder gelb gefärbt und krümelig.

Diese Methode liefert eine ziemlich befriedigende Ausbeute an reinem Salz. Statt 36,14 Grm. erhielt ich 23,11 Grm. entsprechend 63,9 % der berechneten Menge.

In Wasser, sowie in Alkohol ist das Benzolsulfonnatriumcyanamid leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel fällt es nach Zusatz von Aether in kleinen weissen Nadeln aus. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols erhält man es in langen Nadeln. In Benzol, kaltem wie kochendem, ist es unlöslich. Es ist luftbeständig.

Die Analyse ergab folgende Resultate.

0,3029 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4194 Grm. CO_2 u. 0,00926 Grm. H_2O, entsprechend 0,1144 Grm. C u. 0,00103 Grm. H.

	Ber. f. $C_7H_5SNa_2N_2O_2+H_2O$:	Gefunden:
C_7	37,84	37,77 %
H_7	3,15	3,40 „ .

1. 0,4323 Grm. des entwässerten Salzes ergaben, im Platintiegel mit Schwefelsäure abgeraucht und geglüht, 0,1510 Grm. $NaSO_4$, entspr. 0,0489 Grm. Na.

2.[1]) 0,3718 Grm. des entwässerten Salzes ergaben nach der Oxydation des Salzes zu H_2SO_4 und Fallen der Lösung mit $BaCl_2$ 0,4144 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0569 Grm. S.

3. 0,1707 Grm. des entwässerten Salzes lieferten 21 Ccm. N bei 20,5° u. 745,1 Mm. Barometerstand, entspr. 0,002347 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_5SNaN_2O_2$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_7	84	41,18 %	—	—	—
H_5	5	2,45 „	—	—	—
S	32	15,68 „	—	15,30 %	—
Na	23	11,27 „	11,31 %	—	—
N_2	28	13,73 „	—	—	13,75 %
O_2	32	15,69 „	—	—	—
	204	100,00 %			

[1]) Zur Oxydation des Schwefels wurde die Substanz mit der einfachen Menge ihres Gewichtes Aetzkali, der zur Oxydation nöthigen Menge Kalisalpeter und der 5 fachen Menge dieses reinen Kaliumcarbonates versetzt, das in einen Silbertiegel gebrachte Gemisch mit Wasser befeuchtet und das Wasser abgedunstet. Die feste Substanz wurde bis zum Schmelzen erhitzt und dann bis zum Verschwinden der schwarzen Kohle geglüht.

0,1857 Grm. des lufttrocknen Salzes, bei 130° im Luftbade bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0150 Grm. H_2O.

Ber. f. $C_7H_5SNaN_2O_2+H_2O$:	Gefunden:
8,10	8,07 %.

Wie aus der Wasserbestimmung ersichtlich ist, hält das Salz sein Molekül Krystallwasser mit grosser Hartnäckigkeit zurück. Erst bei 130° verliert es dasselbe; die Zersetzung, resp. Bräunung bemerkt man bei 140°.

Da die Ausbeute an reinem Salz keine gute zu nennen war, so versuchte ich, durch eine Abänderung in der Darstellungsweise dieselbe zu vergrössern. Die leichte Löslichkeit sowohl des Benzolsulfonchlorides als auch des Benzolsulfonnatriumcyamides in Aceton bewog mich, dieses statt des Aethers als Verdünnungsmittel bei der Herstellung zu verwenden.

Trocknes Natriumcyamid wurde in der 7—8 fachen Menge wasserfreien Acetons suspendirt und hierzu unter öfterem Umschütteln des Kölbchens Benzolsulfonchlorid in kleinen Mengen gefügt. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein, das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark, auch zeigen die im Aceton gelösten Mengen von Cyanamid, dass schon ein beträchtlicher Theil der Ingredienzien sich umgesetzt hat. Nach 3—4stündigem Erwärmen des Kölbchens auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist die Umsetzung beendet. Die Lösung des Benzolsulfonnatriumcyamids in Aceton wurde hierauf von den gleichzeitig entstandenen Nebenprodukten (NaCl u. $C_6H_5.SO_3Na$) abfiltrirt und genau, wie oben angegeben, mit Aether behandelt. Der schwach gelblich gefärbte, krystallinische Niederschlag wurde vom Aether befreit und nochmals zur Reinigung in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Man erhält auf diese Weise ein feines, weisses Krystallpulver. Die Ausbeute war eine gute, statt 61 Grm. erhielt ich 54 Grm. reines Salz.

Da sich bei der Anwendung von 2 Mol. Natriumcyamid immer 1 Mol. Cyanamid zurückbildet, dieses aber aus der ätherisch-acetonigen Lösung nicht wiedergewonnen werden kann, so versuchte ich, das Benzolsulfonnatriumcyamid durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. Natriumcyamid auf 1 Mol. Benzolsulfonchlorid herzustellen.[1])

Die Umsetzung sollte so erfolgen:

$$C_6H_5.SO_2Cl + 2\,C_2H_5.ONa + CN.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ Na \\ CN \end{matrix}\!\!>\!N + 2\,C_2H_5.OH + NaCl.$$

[1]) Möller, dies. Journ. [2] 22, 196.

Die Substanzen wurden in gewöhnlichem 96 procentigem Alkohol gelöst und in äquivalenten Mengen zusammengebracht. Es zeigte sich sofort ein weisser Niederschlag von Chlornatrium. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand mit H_2O aufgenommen und mit Silbernitrat versetzt; es fiel ein dicker, gelber Niederschlag von Silbercyanamid aus. In einer grösseren Portion wurde dasselbe nunmehr vorsichtig mit $AgNO_3$ ausgefällt und die abfiltrirte Mutterlauge auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der weisse Rückstand war benzolsulfonsaures Natrium. (Beim Erhitzen in einem Proberöhrchen zeigte sich der charakteristische Geruch nach Phenylsulfid, in Aceton war er unlöslich.)

Wahrscheinlich stammt die Bildung dieses Salzes von einer secundären Reaction her. Ursprünglich hatte sich der Aethylester der Benzolsulfonsäure und Natriumcyanamid gebildet, welches im Verein mit Wasser (aus dem wässrigen Alkohol) verseifend auf den Ester einwirkte.

I. $$C_6H_5 . SO_2Cl + 2CH_3 . CH_2 . ONa + CN . NH_2 = C_6H_5 . SO_2 . C_2H_5 + C_2H_5 . OH + CN . NHNa + NaCl$$

II. $$C_6H_5 . SO_2 . C_2H_5 + CN . NHNa + H_2O = C_6H_5 . SO_2Na + CN . NH_2 + C_2H_5 + C_2H_5 . OH.$$

Benzolsulfonnatriumcyamid konnte nicht nachgewiesen werden.

Möller[1]) hatte bei der Darstellung von succincyaminsaurem Kali mit Erfolg den Weg eingeschlagen, Cyanamid direct in wässriger Lösung bei Gegenwart von Kali auf Bernsteinsäureanhydrid einwirken zu lassen.

Da sich Benzolsulfonchlorid in reinem, sowie alkalihaltigem Wasser nur schwer zersetzt, so glaubte ich, Benzolsulfonnatriumcyamid müsse sich leicht in analoger Weise bilden.

12,4 Grm. reines Aetznatron wurden in Wasser gelöst, nach dem Erkalten der Flüssigkeit 6,5 Grm. Cyanamid zugesetzt und nach gehöriger Verdünnung der Lösung 27,3 Grm. Chlorid in kleinen Mengen eingetragen. Das den Boden des Gefässes bedeckende Chlorid wurde durch heftiges Schütteln im Wasser fein vertheilt. Nach kurzer Zeit trat eine bedeutende Wärmeentwicklung ein, nach $^1/_4$ stündigem Schütteln waren die Oeltropfen des Chlorides und der Geruch ver-

[1]) Dies. Journ. [2] 22, 197.

schwunden. Cyanamid konnte in der Flüssigkeit nur noch in geringen Spuren nachgewiesen werden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die feste Substanz zerkleinert, mit Aceton ausgezogen, die acetonige Lösung von den gebildeten Nebenprodukten abfiltrirt und mit Aether versetzt. Es fiel ein dichter, weisser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach seinem Verhalten nur Benzolsulfonnatriumcyamid sein konnte.

Die Ausbeute an reinem Salz betrug 24 Grm., entspr. 77,46% der berechneten Menge. Die Ausbeute hängt lediglich von der Reinheit des Cyanamids ab.

Zur Darstellung anderer Salze der Benzolsulfoncyaminsäure und der freien Säure selbst stellte ich zunächst das Silbersalz her.

Benzolsulfonsilbercyamid.

Das reine Natriumsalz wurde in Wasser gelöst, und aus der stark verdünnten Lösung das Silbersalz durch Silbernitrat ausgefällt. Das in kaltem Wasser äusserst schwer lösliche Salz fällt zunächst in dicken Flocken zu Boden, welche sich zusammenballen und zu festen Klumpen erstarren. Diese flockige Ausscheidung findet jedoch nur im Anfang der Fällung statt; bald scheidet sich ein feinkrystallinischer, sich gut absetzender Niederschlag aus.

Das Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus demselben beim Erkalten in kleinen, weissen Krystallblättchen aus. Durch Ammoniak wird es gelöst, aus der Lösung durch Salpetersäure flockig ausgefällt. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es krystallisirt krystallwasserfrei, hält aber das anhaftende Wasser mit grosser Hartnäckigkeit zurück.

Die Analyse ergab folgendes Resultat. Das Material hierzu lieferten 2 Darstellungen. Die C-, H-, N- und S-Bestimmung wurde mit Substanz von derselben, die Ag-Bestimmung mit Substanz von einer zweiten Darstellung ausgeführt.

1. 0,2960 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,3135 Grm. CO_2 und 0,0519 Grm. H_2O, entsprechend 0,0855 Grm. C und 0,00576 Grm. H.

2. 0,3276 Grm. Substanz lieferten 27,1 Ccm. N bei 19,6° und 748,6 Mm. Barometerstand, entsprechend 0,030581 Grm. N.

3. 0,1565 Grm. gaben nach der Oxydation des S zu H_2SO_4 und Fällen mit $BaCl_2$ 0,1290 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0177 Grm. Ba.

4. 0,2484 Grm. Substanz, im Tiegel verkohlt und bis zum const. Gewicht geglüht, gaben 0,0934 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_7H_5SAgN_2O_2$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_7	84	29,07 %	28,89 %	—	—	—
H_5	5	1,73 „	1,95 „	—	—	—
N_2	28	9,69 „	—	9,33 %	—	—
S	32	11,07 „	—	—	11,31 %	—
Ag	108	37,37 „	—	—	—	37,60 %
O_2	32	11,07 „	—	—	—	—
	289	100,00 %				

Das Baryumsalz.

Das Baryumsalz erhielt ich aus dem Silbersalz durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum. Die berechnete Menge des Silbersalzes wurde in heissem Wasser gelöst und allmählich die äquivalente Menge Baryumchlorid hinzugefügt. Nach vollkommenem Ausfällen des Chlorsilbers wurde die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Bei genügender Concentration scheidet sich das Baryumsalz in glänzenden Blättchen ab.

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches zwischen 120° und 130° entweicht. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, weissen Nadeln.

0,2718 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren, bei 125° im Luftbade getrocknet, 0,0096 Grm. H_2O, entsprechend 3,53 %.

Ber. f. $C_{14}H_{10}S_2BaN_4O_4+H_2O$:	Gefunden:
3,48	3,53 %.

0,2585 Grm. des bei 125° getrockneten Salzes ergaben 0,1200 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0706 Grm. Ba = 27,31 %.

Ber. f. $C_{14}H_{10}S_2BaN_4O_4$:	Gefunden:
27,45	27,31 %.

Bleisalz.

Das Bleisalz wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Bleichlorid gewonnen. Es ist leicht löslich in Wasser, sowie in warmem Alkohol, aus dem es bei langsamem Verdunsten in

körnigen Aggregaten sich ausscheidet. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es unterhalb seiner Zersetzungstemperatur (95°) noch nicht verliert.

1. 0,6090 Grm. des lufttrocknen Salzes ergaben, mit H_2SO_4 abgeraucht und schwach geglüht, 0,3068 Grm. $PbSO_4$, entsprech. 0,2096 Grm. Pb.
2. 0,2015 Grm. des lufttrocknen Salzes ergaben, mit H_2SO_4 abgeraucht und schwach geglüht, 0,1015 Grm. $PbSO_4$, entsprech. 0,0693 Grm. Pb.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{14}H_{10}S_2PbN_4O_4 + 2H_2O$:	1.	2.
34,21	34,41	34,34 %.

Benzolsulfoncyaminsäure.

Da die freie Säure direkt durch Einwirkung von 1 Mol. Natriumcyamid auf 1 Mol. Benzolsulfochlorid nicht gewonnen werden kann, so versuchte ich, dieselbe aus dem Silbersalz durch Zersetzung mit HCl zu erhalten.

Eine genau abgewogene Menge des reinen, wiederholt umkrystallisirten Silbersalzes wurde fein zerrieben, in Wasser suspendirt und mit dem berechneten Volum titrirter Salzsäure versetzt. Die von dem abgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit liess ich ungefähr 6 Wochen im Vacuum über H_2SO_4 stehen. Schon nach 8 Tagen zeigte sich eine Ausscheidung weisser Krystallblättchen, die im Laufe der Zeit an Menge entsprechend zunahmen.

Bei der grossen Beständigkeit dieser Säure gegen starke Mineralsäuren konnte ich, gelegentlich einer zweiten Darstellung, die wässrige Lösung auf dem Wasserbade einengen, ohne befürchten zu müssen, dass dieselbe durch etwa vorhandene überschüssige Salzsäure in der Wärme zersetzt würde. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten Aggregate, aus sternförmig gruppirten Nadeln bestehend, aus.

Auch direct aus dem Natriumsalz, durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, kann man die Benzolsulfocyaminsäure gewinnen. Eine abgewogene Menge des Natriumsalzes wurde in dem 50fachen Gewicht gelöst und hierzu das berechnete Volumen titrirter Schwefelsäure gesetzt. Es tritt zunächst eine schwache Trübung der Flüssigkeit ein, welche beim Einengen derselben auf dem Wasserbade constant zunimmt, bis sich die Säure in sternförmig gruppirten Nadeln

ausscheidet. Durch fortgesetztes Eindampfen der Mutterlaugen kann man einen grossen Theil der Säure gewinnen. Um sie vollständig rein zu erhalten, besonders um das hartnäckig anhaftende Natriumsulfat zu entfernen, löste ich die getrocknete Substanz in absolutem Alkohol, filtrirte ab und verdampfte den Alkohol auf dem Wasserbade.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, die Lösung reagirt stark sauer. Leicht löslich ist sie in Alkohol, in Aceton, schwerer in Chloroform, Benzol, unlöslich in Aether. Sie enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches sie weder nach wochenlangem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure verliert, noch beim Erhitzen bis nahe an die Zersetzungstemperatur. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 158°.

Das zur Analyse benutzte Material stammte von verschiedenen Darstellungsweisen.

1. 0,1005 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,1549 Grm. CO_2 und 0,0372 Grm. H_2O, entsprechend 0,04224 Grm. C u. 0,00413 Grm. H.

2. 0,0898 Grm. lufttr. Substanz lieferten bei 22,8° u. 753,6 Mm. Barometerstand 10,7 Ccm. N, entsprechend 0,01248 Grm.

3. 0,2653 Grm. gaben nach der Oxydation des S zu H_2SO_4 und Fällen mit $BaCl_2$ 0,3060 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,04202 Grm. S.

	Berechnet für $C_6H_5.SO_2$ H CN N + H_2O:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_7	84	42 %	42,03 %	—	—
H_6	8	4 „	4,11 „	—	—
S	32	16 „	—	—	15,84 %
N_2	28	14 „	—	13,89 %	—
O_3	48	24 „	—	—	—
	200	100 %			

α- und β-Naphtalinsulfoncyaminsäure und deren Salze.

Als Vertreter der Sulfonsäuren condensirter Benzolkerne wählte ich die α- und β-Naphtalinsulfonsäure. Die α-Naphtalinsulfonsäure wurde erhalten durch 8stündiges Einwirken von 4 Th. Nordhäuser Schwefelsäure auf 5 Th. Naphtalin bei einer Temperatur von 80°. Um ein reines, von β-Säure freies Produkt zu erlangen, wurde zunächst das Bleisalz hergestellt, dieses durch Lösen in Alkohol von dem ungelöst

bleibenden β-naphtalinsulfonsaurem Blei getrennt und durch Behandlung mit Na_2CO_3 in das Na-Salz übergeführt.

Das vollkommen trockene Natriumsalz wurde in Portionen von 100 Gr. mit den äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid innig gemischt und das entstandene Sulfonchlorid nach Beendigung der Reaction mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der Schmelzpunkt des aus Aether umkrystallisirten, trocknen Chlorids lag bei 66°.

Auf ähnliche Weise wurde das β-Naphtalinsulfonchlorid aus dem Natriumsalz der β-Säure gewonnen. Die β-Naphtalinsulfonsäure wurde in das Calciumsalz übergeführt, dieses in das Natriumsalz, welches nach scharfem Trocknen zur Herstellung des β-Chlorids diente. Der Schmelzpunkt des aus Aether umkrystallisirten trocknen β-Chlorides lag bei 76°.

α-Naphtalinsulfonatriumcyamid.

8 Gr. Natriumcyamid wurden fein zerrieben, in ungefähr 200 Ccm. Aether suspendirt und hierzu 14 Gr. α-Chlorid gefügt. Nachdem sich das Chlorid in dem Aether vollkommen gelöst hatte, wurde das Kölbchen, in welchem sich die Masse befand, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade schwach erwärmt.

Eine sichtbare Reaction tritt nicht ein, man kann jedoch die Bildung des neuen Körpers ziemlich genau an der Zunahme der festen Substanz im Kölbchen verfolgen. Gegen Ende der Reaction hat sich die Flüssigkeit zu einem Brei verdickt. Die Einwirkung erfolgt langsam. Proben der ätherischen Lösung, welche öfters gezogen wurden, zeigten, dass nach 6, nach 12, selbst nach 18 Stunden eine beträchtliche Menge des Chlorids sich noch nicht umgesetzt hatte. Nach ungefähr 24 Stunden war der Process vollendet. Der neu entstandene pulverförmige weisse Körper wurde vom Aether befreit, um die letzten Spuren des Chlorides und Cyanamides zu entfernen, mit Aether lange Zeit ausgewaschen und endlich zur Trennung von Kochsalz in kochendem Alkohol gelöst. Aus der vom Chlornatrium abfiltrirten alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das α-Naphtalinsulfonnatriumcyanamid in glänzenden Blättchen ab. Es ist in kochendem Alkohol, sowie in kochendem Essigäther schwer löslich, leicht löslich in Aceton, unlöslich in

Aether. Aus der Acetonlösung fällt es auf Zusatz von absolutem Aether flockig aus.

Die Analysen, zu denen Material von derselben Darstellung verwendet wurde, ergaben folgendes Resultat:

1. 0,2333 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4460 Grm. CO_2 und 0,0610 Grm. H_2O, entsprech. 0,1216 Grm. C und 0,0068 Grm. H.

2. 0,0985 Grm. Substanz lieferten bei 745,5 Mm. Barometerstand und 23,5° 9,8 Ccm. N, entspr. 0,01082 Grm. N.

3. 0,3813 Grm. Substanz gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht und bis zum const. Gewicht geglüht, 0,1081 Grm. Na_2SO_4, entspr. 0,0350 Grm. Na.

4. 0,1672 Grm. Substanz gaben nach der Oxydation des S zu H_2SO_4 und Fällen mit $BaCl_2$ 0,1520 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0208 Grm. Ba.

	Berechnet für $\alpha\text{-}C_{10}H_7\,.\,SO_2\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!Na\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!N\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!CN$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{11}	132	51,97 %	52,12 %	—	—	—
H_7	7	2,75 „	2,91 „	—	—	—
S	32	12,60 „	—	—	—	12,44 %
Na	23	9,06 „	—	—	9,18 %	—
N_2	28	11,02 „	—	10,98 %	—	—
O_2	32	12,60 „	—	—	—	—
	254	100,00 %				

Das α-Naphtalinsulfonnatriumcyamid enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse bestätigt die erwartete Zusammensetzung des Salzes, welches sich aus dem α-Chlorid und Natriumcyanamid nach folgender Gleichung bildet:

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\,.\,SO_2Cl + 2\,NaHCN\,.\,N = \alpha\text{-}C_{10}H_7\,.\,SO_2\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!Na\!\!\diagup\!\!\diagdown\!\!N\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!CN + H\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!H\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!CN + NaCl.$$

Die Umsetzung erfolgt bei Anwendung von reinem Ausgangsmaterial glatt, ohne Bildung von naphtalinsulfonsaurem Natrium. Ein quantitativer Versuch ergab:

1 Mol. Chlorid (10 Grm.) und 2 Mol. Natriumcyamid (5,65 Grm.) ergaben 11,21 Grm. statt 12,53 Grm.

α-Naphtalinsulfonsilbercyamid.

Das Silbersalz erhielt ich durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. Setzt man zu der stark verdünnten Lösung des Natriumsalzes Höllensteinlösung in kleinen Mengen

zu, so fällt das Silbersalz Anfangs amorph aus; nahe dem Sättigungspunkt wird es feinkrystallinisch und setzt sich dann schnell auf dem Boden des Gefässes ab.

In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich, beim Erkalten fällt es sofort in feinen, weissen Nadeln aus. Das Umkrystallisiren bringt bedeutende Verluste mit sich, da ein Theil der Masse beim Erhitzen sich zusammenballt und nicht in Lösung gebracht werden kann. So erhielt ich aus 2,04 Grm. des rohen Silbersalzes nur 0,75 Grm. des umkrystallisirten. In Ammoniak ist es leicht löslich, bei vorsichtiger Neutralisation mit Salpetersäure fällt es aus der Lösung in Flocken aus, die sich jedoch bald zu harzigen Klumpen zusammenballen. Das Salz krystallisirt krystallwasserfrei.

Die Analyse, ausgeführt mit Substanz von derselben Darstellung, ergab:

1. 0,1215 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,1717 Grm. CO_2 u. 0,0254 Grm. H_2O, entspr. 0,0468 Grm. C u. 0,0028 Grm. H.

2. 0,1335 Grm. Substanz lieferten bei 842,7 Mm. Barometerstand u. 19,6° 9,2 Ccm. N, entspr. 0,011016 Grm.

3. 0,0828 Grm. Subst., im Tiegel verkohlt u. geglüht, gaben 0,0264 Grm. Ag, entspr. 31,88 %.

	Berechnet für α-$C_{10}H_7 . SO_2 \diagdown \begin{matrix} Ag \\ CN \end{matrix} \diagup N$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{11}	132	38,94 %	38,51 %	—	—
H_7	7	2,06 „	2,30 „	—	—
N_2	28	8,26 „	—	8,25 %	—
Ag	108	31,86 „	—	—	31,88 %
S	32	9,44 „	—	—	—
O_2	32	9,44 „	—	—	—
	339	100,00 %			

Bleisalz.

Versetzt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit essigsaurem Blei, so krystallisirt nach längerem Stehen das α-Naphtalinsulfonbleicyamid in drusigen Krystallaggregaten aus. Diese, von der Lösung des überschüssigen essigsaure Bleis abfiltrirt, in heissem Wasser gelöst, scheiden sich nach der Concentration der Lösung in eben diesen Krystallformen aus. Das Salz ist in kochendem Alkohol, Aceton, Essigäther schwer löslich, unlöslich in Aether.

Barytsalz.

Das Barytsalz erhielt ich aus dem Silbersalz durch doppelte Umsetzung mit Baryumchlorid. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung krystallisirt es aus der Mutterlauge in glänzenden, weissen Blättchen. In kochendem Alkohol ist es schwer löslich, ebenso in Essigäther, leichter in Aceton, unlöslich in Aether. Aus Essigäther und Aceton krystallisirt es in kleinen, blattartig geformten Krystallen.

α-Naphtalinsulfoncyaminsäure.

Zur Herstellung der Säure wurde das Silbersalz in Wasser suspendirt und mit der berechneten Menge titrirter Salzsäure zersetzt. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten, auf dem Wasserbade eingeengten Flüssigkeit scheiden sich schon bei mässiger Concentration in der Wärme weisse Nadeln aus, welche sich beim Erkalten so schnell vermehren, dass die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei erstarrt ist.

Bequemer und billiger stellte ich die Säure durch Zersetzung des Natriumsalzes mit titrirter Schwefelsäure her.

Das Natriumsalz wurde in seinem 50fachen Gewicht Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und die schwach trübe Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Säure in reichlicher Menge in sternförmig gruppirten Krystallaggregaten aus.

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, die Lösung reagirt stark sauer. In kochendem Alkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Aether ist sie unlöslich. Sie krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser, welches so fest gebunden ist, dass es weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch dicht unterhalb der Zersetzungstemperatur der Säure (115°) weggeht.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

1. 0,0865 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,1665 Grm. CO_2 und 0,0320 Grm. H_2O, entsprech. 0,0454 Grm. C und 0,0036 Grm. H.

2. 0,1435 Grm. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,2757 Grm. CO_2 und 0,0525 Grm. H_2O, entsprech. 0,0752 Grm. C und 0,00583 Grm. H.

3. 0,1124 Grm. Substanz lieferten bei 20° und 750,5 Mm. Barometerstand 11 Ccm. N, entsprech. 0,012435 Grm. N.

4. 0,2183 Grm. Substanz gaben nach der Oxydation des Schwefels zu H_2SO_4 und Fällen mit $BaCl_2$ 0,1990 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,0273 Grm. S.

	Berechnet für α-$C_{10}H_7SO_2$ H CN N + H_2O:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_{11}	132	52,80 %	52,49	52,41 %	—	—
H_{10}	10	4,00 „	4,16	4,06 „	—	—
N_2	28	11,20 „	—	—	11,06 %	—
S	32	12,80 „	—	—	—	12,51 %
O_3	48	19,20 „	—	—	—	—
	250	100,00 %				

β-Naphtalinsulfonnatriumcyamid.

Auf dieselbe Weise wie das α-Salz stellte ich das β-Naphtalinsulfonnatriumcyamid dar. 8 Grm. des β-Naphtalinsulfonchlorids wurden in der 12fachen Menge Aether gelöst, und hierzu 4,5 Grm. unter Aether fein zerriebenes Natriumcyamid gefügt. Das Kölbchen mit der Mischung wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt, so dass der Aether beständig im Sieden blieb.

Die Einwirkung des β-Chlorids auf das Natriumcyanamid geht bedeutend träger vor sich, als die Einwirkung des α-Chlorids auf Natriumcyamid. Wiederholt gezogene Proben zeigten, dass zur völligen Umsetzung der Ingredienzien ungefähr zweimal 24 Stunden nothwendig waren. Mit fortschreitender Einwirkung nahm die feste Masse im Kolben stetig zu.

Nach Vollendung der Reaction wurde die krümelige, röthlich gefärbte Masse aus dem Kölbchen herausgespült, der Aether abgesaugt, und das Filter zur Entfernung des Chlorids und Cyanamids mit Aether gehörig ausgewaschen.

Die Umsetzung war auch hier ohne Bildung von β-naphtalinsulfonsaurem Natrium glatt vor sich gegangen; sie erfolgt nach der Gleichung:

$$\beta\text{-}C_{10}H_7SO_2Cl + 2\,NaHCNN = \begin{matrix}\beta\text{-}C_{10}H_7SO_2\\ Na\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N + \begin{matrix}H\\ H\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N + NaCl.$$

Das Salz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 95° weggehen. Es ist schwer löslich in kochendem Alkohol, Essigäther, leicht löslich in Aceton, unlöslich in Aether. Aus Essigäther scheidet es sich bei langsamem Verdunsten des

Lösungsmittels in prachtvoll ausgebildeten Krystallblättchen ab, welche blumenkronenblätterartig zusammentreten.

Die Analysen, ausgeführt mit Substanzen von verschiedenen Darstellungen, ergaben folgende Resultate:

1. 0,2245 Grm. des krystallwasserfreien Salzes, mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,4265 Grm. CO_2 und 0,0588 Grm. H_2O, entspr. 0,1163 Grm. C und 0,00653 Grm. H.

2. 0,2481 Grm. Subst., entwässert, lieferten bei 26,3° u. 759,2 Mm. Barometerstand 25,2 Ccm. N, entspr. 0,02789 Grm. N.

	Berechnet für β-$C_{10}H_7 . SO_2 \diagdown Na-N \diagup CN$:		Gefunden: 1.	2.
C_{11}	132	51,94 %	51,80 %	—
H_7	7	2,75 „	2,91 „	—
S_1	32	12,60 „	—	—
Na	23	9,06 „	—	—
N_2	28	11,02 „	—	11,23 %
O_2	32	12,60 „	—	—
	254	100,00 %		

1. 0,4210 Grm. des lufttrocknen Salzes wurden im Platintiegel mit H_2SO_4 abgeraucht und geglüht. Sie gaben 0,1020 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,03304 Grm. Na.

2. 0,266 Grm. lufttr. Substanz, im Luftbade bei 95° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben 0,0333 Grm. H_2O.

	Berechnet für β-$C_{10}H_7 . SO_2 \diagdown Na-N \diagup CN + 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Na	7,93	7,85 %	—
$2H_2O$	12,41	—	12,52 %

β-Naphtalinsulfonsilbercyamid.

Das Silbersalz wurde durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat erhalten. In Folge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser scheidet es sich sofort bei Zusatz des Nitrates voluminös flockig aus. Nahe dem Neutralisationspunkt ist die anfangs leicht bewegliche Masse fast zu Brei erstarrt. Ist der Neutralisationspunkt erreicht, so wird sie bei anhaltendem Rühren mit einem Glasstabe fein krystallinisch und setzt sich dann schnell ab. Das Salz krystallisirt in feinen, weissen Nadeln; in Ammoniak ist es löslich und fällt aus der Lösung

bei vorsichtiger Neutralisation mit Salpetersäure anfangs flockig amorph, später krystallinisch aus. Wie das α-Salz löst es sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in besenförmig aggregirten Nadeln aus.

Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1136 Grm., im Tiegel verkohlt und bis zum constanten Gewicht geglüht, gaben 0,0364 Grm. Ag.

	Berechnet für $\beta\text{-}C_{10}H_7SO_2 \begin{matrix} \diagdown \\ Ag \\ CN \end{matrix} \!\!> N$:	Gefunden:
Ag	31,86	32,04 %.

Das Baryumsalz.

Dasselbe wurde aus dem Silbersalz durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum erhalten.

In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leichter in warmem. Aus der concentrirten Lösung krystallisirt es in besenförmig gruppirten Nadeln. In kochendem Alkohol ist es schwer löslich, ebenso in Aceton, Essigäther, unlöslich in Aether. Es krystallisirt mit 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 95° weggehen.

Eine Baryum- und Wasserbestimmung ergab:

1. 0,0965 Grm. lufttrockn. Substanz gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht und geglüht, 0,0345 Grm. $BaSO_4$, entsprech. 0,02028 Grm. Ba.

2. 0,0851 Grm. lufttrockn. Substanz verloren bei 95° im Luftbade bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0071 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_{10}H_7SO_2CNN)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	20,98	21,02 %	—
H_2O	8,30	—	8,34 %.

Das Bleisalz wurde aus dem Silbersalz durch Zersetzung mit Chlorblei erhalten. In Wasser ist es schwer löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln. Es ist schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton, Essigäther, unlöslich in Aether.

β-Naphtalinsulfoncyaminsäure.

Die β-Naphtalinsulfoncyaminsäure erhielt ich aus dem Silbersalz durch Zersetzung mit der berechneten Menge titrirter Salzsäure. Da sich die Säure in Wasser sehr schwer löst, ist

es nöthig, das Silbersalz in möglichst viel Wasser zu suspendiren und das gebildete Chlorsilber mit kochendem Wasser auszuwaschen. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich die Säure bei längerem Stehen in flockig-krystallinischen Aggregaten aus.

Die wässrige Lösung der Säure reagirt stark sauer. Sie krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, welches unterhalb der Zersetzungstemperatur (120°) nicht weggeht.

In heissem Alkohol ist sie vollständig löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder in feinen, weissen Nadeln aus; sie ist unlöslich in Aether.

Wie die Benzol- und α-Naphtalinsulfoncyaminsäure, kann man auch die β-Säure direct aus dem Natriumsalz durch Zersetzung dieses mit verdünnter H_2SO_4 erhalten. Aus der stark verdünnten, wässrigen Lösung scheidet sie sich bei mässiger Concentration in flockigen Aggregaten aus, welche aus feinkrystallinischen Nadeln bestehen.

Die Analyse ergab:

1. 0,1914 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,3685 Grm. CO_2 und 0,0722 Grm. H_2O, entsprech. 0,1005 Grm. C und 0,00802 Grm. H.

2. 0,1275 Grm. Substanz lieferten bei 19,5° und 748,2 Mm. Barometerstand 12,6 Ccm. N, entsprech. 0,014214 Grm. N.

3. 0,2091 Grm. Substanz gaben nach der Oxydation des S zu H_2SO_4 und Fällen mit $BaCl_2$ 0,1911 Grm. $BaSO_4$, entspr. 0,02623 Grm. Ba.

	Berechnet für β-$C_{10}H_7SO_2\diagdown\!\!\diagup H\diagdown\!\!\diagup CN\rangle N + H_2O$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
C_{11}	132	52,80 %	52,51 %	—	—
H_{10}	10	4,00 „	4,18 „	—	—
N_2	28	11,20 „	—	11,14 %	—
S	32	12,80 „	—	—	12,53 %
O_3	48	19,20 „	—	—	—
	250	100,00 %			

Aethylsulfoncyaminsäure und deren Salze.

Nach den bis jetzt erlangten Resultaten war es von Interesse zu erfahren, ob das Natriumcyamid auch mit den Sulfonsäuren der Fettreihe den aromatischen Sulfoncyamiden entsprechende Verbindungen liefern würde.

Als Vertreter wählte ich die Aethylsulfonsäure. Die Aethylsulfonsäure wurde durch Oxydation des Rhodanäthyls mit rauchender Salpetersäure hergestellt, die freie Säure in das Natriumsalz übergeführt, und dieses durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Aethylsulfonchlorid verwandelt.

Aethylsulfonnatriumcyamid.

1 Mol. Natriumcyamid wurde zu der erkalteten Lösung von 1 Mol. Aetznatron in Wasser gebracht und in diese Flüssigkeit 1 Mol. Chlorid eingetragen. Die Reaction tritt langsam ein, die Umsetzung ist beendet, wenn der Geruch nach Chlorid vollständig verschwunden ist. Da sich das Chlorid mit einer mässig verdünnten Natronlauge nur langsam umsetzt, so kann man gefahrlos sofort die Gesammtmenge des Chlorids in die wässrige Lösung eintragen.

Das Wasser wurde abgedampft, die zurückbleibende, dicksyrupöse Masse mit Alkohol ausgezogen, und die alkoholische Lösung mit Aether versetzt. Das gebildete Aethylsulfonnatriumcyamid scheidet sich anfangs flockig amorph aus, bei vorsichtigem Aetherzusatz und kräftigem Rühren der Flüssigkeit mit einem spitzen Glasstabe fällt es bald krystallinisch in langen, seideglänzenden Nadeln aus. Da sich als Nebenprodukt eine grosse Menge äthylsulfonsaures Natrium gebildet hatte, war die Ausbeute eine schlechte.

Die modificirten Darstellungsweisen, Einwirkung des in Aceton suspendirten Natriumcyanamids auf das Chlorid, und Anwendung von absolutem Alkohol zur Verdünnung des Chlorids, lieferten bessere Ausbeute.

Besonders die letztere Methode wendet man mit Vortheil an, da die Reaction in Folge der leichten Löslichkeit des Aethylsulfonnatriumcyamids in Alkohol beschleunigt wird, und das Reactionsprodukt sofort aus der alkoholischen Lösung durch Aether niedergeschlagen werden kann. Um Spuren von äthylsulfonsaurem Natrium, welches in die alkoholische Lösung mit übergegangen ist, zu entfernen, löst man das mit Aether gefällte Salz zweckmässig in Aceton und fällt es aus der Lösung mit Aether nochmals aus.

Aus 6 Grm. Natriumcyamid und 6 Grm. Chlorid erhielt

ich 5,32 Grm. reines Salz, entsprechend 65,51 % der berechneten Menge.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_5.SO_2Cl + 2NaHCNN = \begin{matrix} C_2H_5.SO_2 \\ Na \\ CN \end{matrix}\!\!>\!N + \begin{matrix} H \\ H \\ CN \end{matrix}\!\!>\!N + NaCl.$$

Das Aethylsulfonnatriumcyamid krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, welches unterhalb seiner Schmelztemperatur (88°) noch nicht weggeht. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, in Alkohol, etwas schwerer in Aceton, Essigäther, unlöslich in Aether.

Die Analyse ergab:

1. 0,2495 Grm. des lufttr. Salzes gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,1929 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. H_2O, entspr. 0,0526 Grm. C und 0,00983 Grm. H.

2. 0,1164 Grm. des lufttr. Salzes lieferten bei 21° und 744,3 Mm. Barometerstand 16,4 Ccm. N, entspr. 0,018265 Grm.

3. 0,2075 Grm. wurden im Platintiegel mit H_2SO_4 abgeraucht und geglüht. Sie gaben 0,0840 Grm. Na_2SO_4, entspr. 0,0272 Grm. Na.

	Berechnet für $C_2H_5.SO_2Na(CN)N + H_2O$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C_3	36	20,69 %	21,08 %	—	—
H_7	7	4,02 „	3,94 „	—	—
Na	23	13,22 „	—	—	13,10 %
S	32	18,39 „	—	—	—
N_2	28	16,09 „	—	15,70 %	—
O_3	48	27,59 „	—	—	—
	174	100,06 %			

Aethylsulfonsilbercyamid.

Setzt man zu einer abgewogenen Menge des Aethylsulfonnatriumcyamids die äquivalente Menge Silbernitrat, so bildet sich zunächst eine weisse Trübung, welche bis nahe dem Sättigungspunkt anhält. Beim Zusatz der letzten Menge des Nitrates fällt das Silbersalz krystallinisch in Nadeln aus. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in langen, säulenförmigen Krystallen ab. Es krystallisirt ohne Krystallwasser und schmilzt bei 85°.

0,2176 Grm. gaben, im Tiegel verkohlt und bis zum constanten Gewicht geglüht, 0,0971 Grm. Ag.

Berechnet für $C_2H_5.SO_2Ag(CN)N$:		Gefunden:
Ag	44,81	44,62 %.

Bleisalz.

Das Bleisalz wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Chlorblei erhalten. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in strahligen Aggregaten. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, schwer löslich in Aceton und Essigäther, unlöslich in Aether. Es enthält kein Krystallwasser.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde erhalten durch Behandlung des Silbersalzes mit Chlorbaryum. Es löst sich leicht in Wasser und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in weissen, glänzenden Blättchen ab. In kochendem Alkohol ist es leicht löslich, schwer löslich in kochendem Essigäther und Aceton. Es krystallisirt krystallwasserfrei.

Aethylsulfoncyaminsäure.

Zur Darstellung der Säure wurde die berechnete Menge des Silbersalzes mit titrirter Salzsäure zersetzt, die Lösung vom Chlorsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich die Säure nach längerem Stehen in säulenförmigen Krystallen ab. Befreit man die Krystalle durch Abpressen mit Fliesspapier von der Mutterlauge, so erhält man, wenn auch nur in geringen Mengen, ein ziemlich reines Produkt. Dampft man die wässrige Lösung vollständig ein, so hinterbleibt eine krystallinische, mit Syrup verunreinigte Masse, aus der reine Krystalle nur schwierig gewonnen werden können.

Die Säure schmilzt bei 134°. Sie krystallisirt anscheinend ohne Krystallwasser, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Aether.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1154 Grm. Substanz lieferten bei 18° und 751,8 Mm. Barometerstand 21,3 Ccm. N, entspr. 0,024322 Grm.

Berechnet für $C_2H_5 . SO_2 \diagdown H—N \diagup CN$:			Gefunden:
C_3	36	26,86 %	—
H_6	6	4,48 „	—
N_2	28	20,90 „	21,07 %
S	32	23,88 „	—
O_2	32	23,88 „	—
	134	100,00 %	

Zersetzung der freien Säuren.

Beim Trocknen der α-Naphtalinsulfoncyaminsäure und der Benzolsulfoncyaminsäure hatte ich bemerkt, dass die erstere bei ungefähr 115°, die letztere bei 95° entweder unzersetzt sublimirte, oder, dass sich beide Säuren zersetzten und die Zersetzungsprodukte sublimirten.

Um dieses interessante Verhalten beider Säuren genauer zu studiren, wurde die Sublimation mit grösseren Mengen der Säuren vorgenommen.

In einem Fractionirkölbchen, welches mit einem bis zum Boden reichenden Kühlrohr versehen war und luftleer gepumpt werden konnte, wurden die betreffenden Säuren im Vacuum bis auf ihre Zersetzungstemperatur erhitzt.

Für die Benzolsulfoncyaminsäure, deren Zersetzung bei 95° beginnt, erwies sich 120° als die zur Sublimation geeignetste Temperatur, für die α-Naphtalinsulfoncyaminsäure 150°—160°. Das Sublimationsprodukt ist in beiden Fällen ein weisser, in glänzenden, dünnen Blättchen krystallisirender Körper.

Sublimationsprodukte der Benzolsulfoncyaminsäure.

Die krystallisirte Masse ist in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol. Zur Reinigung von einem in geringen Spuren anhaftenden, gelben Körper wurden die Krystalle zunächst mit kaltem Wasser längere Zeit digerirt, von der wässrigen Lösung befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des getrockneten Körpers liegt bei 150°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1463 Grm. Substanz ergaben bei 20° und 750,5 Mm. Barometerstand 11,5 Ccm. N, entspr. 0,001360 4 Grm. N.

Die Krystallisation, das Verhalten gegen Lösungsmittel und die Stickstoffbestimmung beweisen, dass das Sublimationsprodukt Benzolsulfonamid ist.

$C_6H_5SO_2.NH_2$ verlangt 8,91 %.

Berechnet:	Gefunden:
8,91	8,88 %.

Sublimationsprodukt der α-Naphtalinsulfoncyaminsäure.

Die krystallinische Masse löst sich äusserst schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Das mit Wasser gewaschene Produkt wurde in Alkohol gelöst, von der geringen Verunreinigung eines in Alkohol unlöslichen Körpers getrennt und getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1380 Grm. lieferten bei 19,5° und 751,2 Mm. Barometerstand 8 Ccm. N, entspr. 0,0090622 Grm. N.

Auch dieser Körper stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit denen des α-Naphtalinsulfonamids überein.

α-$C_{10}H_7 . SO_2 . NH_2$ verlangt 6,76 % N.

Berechnet:	Gefunden:
6,76	6,56 %.

Die β-Naphtalinsulfoncyaminsäure zersetzt sich ebenfalls unter Abgabe des leicht sublimirenden β-Naphtalinsulfamids. Der Schmelzpunkt des Sublimationskörpers liegt bei 212°, genau übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des β-Naphtalinsulfamids.

Untersuchung der Sublimationsrückstände.

Die Sublimationsrückstände bestanden zum grossen Theil aus unzersetzter Säure, welche sich sowohl durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, als auch durch die Bildung der charakteristischen Silbersalze bei Zusatz von Silberlösung zu der wässrigen Lösung des Sublimationsrückstandes kennzeichnete.

Ausserdem konnte ich in beiden Sublimationsrückständen noch Cyanursäure nachweisen. Der fein gepulverte Sublimationsrückstand wurde mit ungefähr der 40fachen Menge kalten Wassers längere Zeit digerirt. Die Cyanursäure löst sich zum grossen Theil, während die Cyamidosäuren nur in geringen Mengen in die Lösung übergehen.

Die wässrigen Lösungen wurden nun mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit einer schwach ammoniakalischen Kupferlösung vermischt. Beim Erwärmen dieser Lösungen auf dem Wasserbade bilden sich die Kupfersalze der Cyamidosäuren und der Cyanursäure, von denen die ersteren in überschüssigem

Ammoniak löslich sind, während die letzteren sich nicht lösen und sich krystallinisch als kleine, amethystblau gefärbte Nadeln auf dem Boden des Gefässes absetzen.

Die concentrirte Lösung des Säuregemisches gab in beiden Fällen, mit einem Tropfen starker Natronlauge versetzt, beim Erwärmen eine Ausscheidung des Natriumsalzes der Cyanursäure in deutlich zu erkennenden Nadeln. Da sich bei der Destillation keine Gase entwickeln, so kann man wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass die Zersetzung glatt in folgender Weise verläuft:

$$3\,\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\ H\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N + H_2O = 3\,C_6H_5 . SO_2 . NH_2 + C_3N_3H_3O_3$$

und

$$3\,\begin{matrix}\alpha\text{-}C_{10}H_7 . SO_2\\ H\\ CN\end{matrix}\!\!>\!N + H_2O = 3\,\alpha\text{-}C_{10}H_7SO_2 . NH_2 + C_3N_3H_3O_3.$$

Die Sulfonsäurecyamide bilden keine sauren Alkalisalze. Es ist daher anzunehmen, dass sie sich zum Unterschied von anderen bekannten Cyanamidderivaten durch ihre Polymerisationsunfähigkeit auszeichnen. Auch ist die Unlöslichkeit dieser Säuren, sowie deren Salze in Aether bemerkenswerth.

Die dargestellten Säuren sind krystallinisch. Die aromatischen Sulfonsäurecyamide enthalten Krystallwasser, und zwar ist ein Molekül so fest gebunden, dass es bei der Zersetzung der Säuren an der Bildung der Zersetzungsprodukte theilnimmt.

Benzolsulfonsäurecyamid bildet beim Erhitzen Benzolsulfonamid und Cyanursäure, Benzoylcyanamid dagegen bildet beim Erhitzen ein Polymeres.

Die Sulfonsäurecyamide sind ziemlich starke Säuren, welche mit Basen wohlcharakterisirte Salze liefern.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

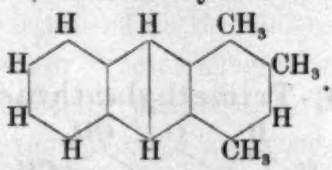
LI. Beiträge zur Kenntniss der Homologen des Anthracens und Anthrachinons;

von

Karl Elbs.

(Schluss).

(1.2.4)-Trimethylanthracen.



Genannter Kohlenwasserstoff kann nicht gewonnen werden durch Reduction des (1.2.4)-Trimethylanthrachinons. Er wurde zuerst von Gresly[1]) dargestellt durch Destillation der Pseudocumoyl-o-benzoësäure mit Zinkstaub; dieses einzige bis jetzt bekannte Verfahren liefert leider sehr geringe Ausbeuten; man erhält etwa 3%—4% der berechneten Menge. 5 Grm. geschmolzene und dann gepulverte Pseudocumoyl-o-benzoësäure werden mit 10 Grm. Zinkstaub innig gemischt und bei ganz allmählich gesteigerter Hitze aus einer Retorte destillirt; zuerst geht ein grüner, harzartiger Körper über, welcher nur sehr wenig Dimethylanthracen enthält; sobald hauptsächlich das letztere in Form eines rothgelben, sogleich krystallinisch erstarrenden Oeles destillirt, wird die Vorlage gewechselt. Das zweite Destillat wird in siedendem Petroläther gelöst, welcher das Harz sehr leicht, das Trimethylanthracen ziemlich schwer aufnimmt; die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wird durch nochmaliges Umkrystallisiren rein erhalten und bildet dann weisse, blau fluorescirende, bei 244° schmelzende Blättchen. Durch Verdunstung des Petroläthers gewinnt man noch eine geringe Menge weniger reinen Kohlenwasserstoffes. Mehr als 5 Grm. Säure auf einmal zu destilliren, ist unvortheilhaft.

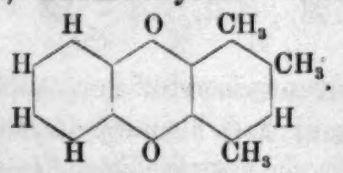
---

[1]) Gresly, Ann. Chem. **234**, 241.

Durch Oxydation des (1.2.4)-Trimethylanthracens mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig erhält man fast quantitativ (1.2.4)-Trimethylanthrachinon (Schmelzp. 162°).

Wenn man eine kalt gesättigte benzolische Pikrinsäurelösung erwärmt und (1.2.4)-Trimethylanthracen einträgt, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth und beim Erkalten krystallisirt die Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffes in braunrothen Nadeln aus; dieselben schmelzen bei 145° und werden durch Alkohol sofort zersetzt. Ueberhaupt ist die Verbindung so unbeständig und so schwer frei von beigemengter Pikrinsäure zu erhalten, dass auf eine Analyse verzichtet wurde.

(1.2.4)-Trimethylanthrachinon:



Bei der Darstellung dieses Chinons aus Pseudocumoyl-o-benzoësäure müssen ganz bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden; andernfalls erzielt man nur sehr geringe Ausbeuten. Denn die Condensation erfordert gerade hier ein energisches Condensationsmittel, weil sonst ein Theil der Säure unverändert bleibt und andrerseits wirkt, wie aus den Untersuchungen von Graebe und Gresly[1]) hervorgeht, die Schwefelsäure sehr leicht gleichzeitig sulfonirend und oxydirend auf das Trimethylanthrachinon ein.

Anmerkung. Zur Verdünnung des Pseudocumols bei der Darstellung der Pseudocumoyl-o-benzoësäure, welche in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wird, dient am besten Petroläther, Siedepunkt 70°—85°. Zur Reinigung eignet sich das schwer lösliche, gut krystallisirende Ammoniumsalz vorzüglich; man erhält daraus die freie Säure in brauchbarer Form entweder durch Erhitzen des frisch abgesaugten, noch feuchten Salzes auf 120° (die Dissociation ist eine vollständige nach Verlauf von etwa 2 Stunden) oder durch Ansäuern der Lösung des Salzes mit Salzsäure und Schmelzung des ausgefällten Harzkuchens bei 120°.

10 Grm. geschmolzene und gepulverte Pseudocumoyl-o-benzoësäure werden unter Umschütteln in 100 Ccm. concen-

[1]) Gresly, Ann. Chem. 234, 241.

trirte Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch langsam erwärmt; bei etwa 60° entsteht eine klare, tief kirschrothe Lösung, welche bis auf 115° erhitzt und auf dieser Temperatur eine Stunde lang erhalten wird; nun lässt man auf 70°—80° abkühlen und trägt unter langsamer Wiedererwärmung und stetigem Umrühren allmählich 10 Grm. Phosphorpentoxyd ein; nachdem hierauf die Lösung nochmals 2 Stunden lang auf 115°—120° erhitzt war, lässt man dieselbe erkalten und giesst sie dann unter Umrühren in dünnem Strahle in viel Wasser ein; der feine, graugelbe Niederschlag wird leichter filtrirbar, wenn man längere Zeit einen Strom Wasserdampf durch das Gemisch leitet. Das Rohanthrachinon wird zunächst oberflächlich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit einer kaltgesättigten Sodalösung ausgekocht, heiss abfiltrirt (nicht abgesaugt), mit heissem Wasser ausgewaschen und im Dampfschranke getrocknet. Die Ausbeute an Rohchinon beträgt 65%—75% der angewandten Säure mit einem Gehalte an reinem (1.2.4)-Trimethylanthrachinon von 60%—80%. Das Rohchinon wird 6—8 Mal mit kleinen Mengen Xylol ausgekocht, von den vereinigten Filtraten so viel Xylol abdestillirt, bis eine Probe der Lösung beim Erkalten sofort Krystalle abscheidet und dann der heissen Flüssigkeit etwa $^1/_3$ Volum käuflichen absoluten Alkohols zugesetzt. Nach eintägigem Stehen wird der Krystallbrei abgesaugt, durch Decken mit Alkohol die Xylolmutterlauge verdrängt und die Krystallmasse bei 100° getrocknet.

In dieser Weise dargestellt, bildet das (1.2.4)-Trimethylanthrachinon lange, gelbe Nadeln, welche ohne Rückstand sublimiren, bei 162°—163° schmelzen und sich in Alkohol schwer, leichter in Aether, Benzol und Xylol lösen.

Mit Zinkstaub und Alkali erwärmt, liefert das (1.2.4)-Trimethylanthrachinon eine blutrothe Flüssigkeit, mit Natriumamalgam und absolutem Alkohol eine granatrothe Lösung und unterscheidet sich durch letztere Reaction, welche es mit einer Anzahl von homologen Anthrachinonen gemein hat[1]), scharf vom einfachen Anthrachinon.

---

[1]) Siehe auch: Elbs, Ber. 19, 2209.

Angewandte Substanz: 0,2560 Grm.

Gefunden:
0,7655 Grm. CO_2 = 0,2088 Grm. C = 81,5 % C.
0,1340 Grm. H_2O = 0,0149 Grm H = 5,8 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle C_6H(CH_3)_3$:
81,6 % C
5,6 „ H.

Reduction des (1.2.4)-Trimethylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak.

Die Reduction des Chinons und die Reindarstellung des entstandenen Kohlenwasserstoffes geschehen genau nach den auf S. 15 u. s. f. gemachten Angaben.

Die Ausbeuten an Trimethylanthracylen betragen 20%—25% des angewandten (1.2.4)-Trimethylanthrachinons; die Substanz krystallisirt aus Alkohol in farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen, welche bei 64° schmelzen.

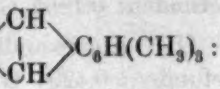
Diese Eigenschaften zeigt die Substanz übrigens nur im Zustande vollkommener Reinheit; meistens sind die Krystalle gelb gefärbt und schmelzen dann einige Grade niedriger und auch die ursprünglich farblosen Blättchen werden am Lichte in sehr kurzer Zeit gelb und erniedrigen ihren Schmelzpunkt. Die Schwierigkeit, den Kohlenwasserstoff völlig rein darzustellen, und seine Schwerverbrennlichkeit sind Ursache, dass eine Anzahl von Elementaranalysen nicht besonders gut untereinander übereinstimmen; an der Thatsache, dass der Substanz die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}$ zukommt und dass sie also ein Trimethylanthracylen analog dem m- und p-Dimethylanthracylen ist, dürfte jedoch wohl nicht zu zweifeln sein.

I. Angewandte Substanz: 0,2784 Grm
Gefunden: 0,9504 Grm. CO_2 = 0,2592 Grm. C = 93,1 % C.
0,1855 Grm. H_2O = 0,0205 Grm. H = 7,1 % H.

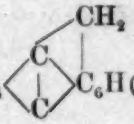
II. Angewandte Substanz: 0,1620 Grm.
Gefunden: 0,5548 Grm. CO_2 = 0,1513 Grm. C = 93,4 % C.
0,0920 Grm. H_2O = 0,0102 Grm. H = 6,3 % H.

III. Angewandte Substanz: 0,1066 Grm.
Gefunden: 0,3624 Grm. CO_2 = 0,0984 Grm. C = 92,7 % C.
0,0716 Grm. H_2O = 0,0079 Grm. H = 7,5 % H.

IV. Angewandte Substanz: 0,2610 Grm.
0,8950 Grm. CO_2 = 0,2441 Grm. C = 93,5 % C.
0,1550 Grm. H_2O = 0,0172 Grm. H = 6,6 % H.

Berechnet für Trimethylanthracen  :

C 92,7 %
H 7,3 „ .

Berechnet für Trimethylanthracylen $C_{17}H_{14}$ = ?  :

C 93,6 %
H 6,4 „ .

Eine alkoholische Lösung des Trimethylanthracylens liefert mit Pikrinsäure eine in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzp. 134° krystallisirende, schwer lösliche Pikrinsäureverbindung; dieselbe lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren, zersetzt sich aber an Luft und Licht ziemlich rasch.

Angewandte Substanz: 0,8390 Grm.
Gefunden:
0,4641 Grm. $NH_4OC_6H_2(NO_2)_3$ = 0,4320 Grm. $HOC_6H_2(NO_2)_3$ = 51,3 % $HOC_6H_2(NO_2)_3$.
0,4060 Grm. $C_{17}H_{14}$ = 48,4 % $C_{17}H_{14}$.

Berechnet für $C_{17}H_{14} + HOC_6H_2(NO_2)_3$:
51,2 % $HOC_6H_2(NO_2)_3$
48,8 „ $C_{17}H_{14}$.

Bromirung des Trimethylanthracylens.

Die für die Bromirung des m-Dimethylanthracylens S. 19 gegebenen Vorschriften gelten bis in die Einzelheiten auch hier. Man erhält 40 %—50 % des Kohlenwasserstoffes an gebromtem Produkt; dasselbe krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in weingelben, durchsichtigen, ziemlich grossen Prismen, welche in Alkohol schwer löslich sind und unter Zersetzung bei 105° schmelzen. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Bromid genau in der nämlichen Weise, wie dasjenige des m-Dimethylanthracylens. In Folge der Unbeständigkeit gelang es nicht, vollkommen reines Material zur Analyse zu bringen und geht aus den Bestimmungen nur das eine mit Sicherheit hervor, dass 2 Atome Brom in 1 Mol. Trimethylanthracylen eingetreten sind.

I. Angewandte Substanz: 0,2095 Grm.
Gefunden: 0,1935 Grm. AgBr = 0,08234 Grm. Br = 39,1 % Br.

II. Angewandte Substanz: 0,2980 Grm.
Gefunden: 0,1805 Grm. Ag (im H-Strom reducirt) = 44,8 % Br.

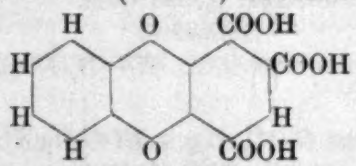
III. Angewandte Substanz: 0,2120 Grm.
Gefunden: 0,4297 Grm. CO_2 = 0,1172 Grm. C = 55,3 % C.
0,0858 Grm. H_2O = 0,0095 Grm. H = 4,5 % H.

IV. Angewandte Substanz: 0,2030 Grm.
Gefunden: 0,3599 Grm. CO_2 = 0,0982 Grm. C = 48,3 % C.
0,0736 Grm. H_2O = 0,0082 Grm. H = 4,0 % H.

Berechnet für $C_{17}H_{12}Br_2$:
54,3 % C
3,2 „ H
42,5 „ Br.

Die bisher mit dem Trimethylanthracylen und seinem Bibromprodukt vorgenommenen Versuche ergaben keine Anhaltspunkte für Schlüsse auf die Constitution dieser Verbindungen und besitzen daher kein weiteres Interesse.

Anthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure:



Diese Tricarbonsäure entsteht aus dem (1.2.4)-Trimethylanthrachinon durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unter den mehrfach schon erwähnten Bedingungen; es ist zweckmässig, die Temperatur der Röhren einen Tag lang auf 200°—230° zu erhalten, weil andernfalls der Tricarbonsäure leicht geringe Mengen von Dicarbonsäure beigemengt sind, die sich kaum entfernen lassen. Die reine Säure krystallisirt aus Alkohol in gelblichweissen Warzen, ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; beim Erhitzen auf 320° tritt weder Schmelzung noch Zersetzung ein.

Angewandte Substanz: 0,2120 Grm.
Gefunden: 0,4655 Grm. CO_2 = 0,1769 Grm. C = 59,9 % C.
0,0485 Grm. H_2O = 0,0054 Grm. H = 2,5 % H.

Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C_6H(COOH)_3$:
60,0 % C
2,3 „ H.

Salze der Anthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure.

Ammoniumsalz. In Ammoniakflüssigkeit löst sich die Tricarbonsäure sehr leicht mit rother Farbe; durch Eindampfen erhält man aus dieser Lösung schliesslich eine rothe, kaum krystallinische Kruste; dieselbe stellt aber nicht das reine Ammoniumsalz dar; denn sie ist in kaltem Wasser nicht mehr völlig löslich, sondern lässt in Folge eingetretener theilweiser Dissociation einen Rückstand von freier Säure und enthält wahrscheinlich auch saure Salze. Eine Lösung des neutralen Ammoniumsalzes stellt man dadurch her, dass man in überschüssigem Ammoniak Säure auflöst und die Flüssigkeit erwärmt, bis sie neutral reagirt.

Natriumsalze. 1. Primäres anthrachinontricarbonsaures Natrium. Reine Tricarbonsäure (1 Mol.) wird mit einer Lösung der berechneten Menge ($^1/_2$ Mol.) Soda so lange gekocht, bis alle Säure in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in kleinen, hellgelben Blättchen aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung:
Angewandt: 0,1980 Grm. lufttrocknes Salz.
Verlust: 0,0195 Grm. H_2O (bei 120° getrocknet) = 9,8 % H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H(COOH)_2(COONa) + 2H_2O$:
9,0 % H_2O.

2. Secundäres Salz. Analog dem vorigen durch Kochen der Säure mit der berechneten Menge Sodalösung dargestellt; krystallisirt beim Erkalten oder besser beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in gelblichrothen Blättchen; dieselben sind in kaltem Wasser viel löslicher als das primäre Salz und lösen sich in heissem Wasser sehr leicht.

Krystallwasserbestimmung:
Angewandt: 0,2980 Grm. lufttrocknes Salz.
Verlust: 0,0350 Grm. H_2O (bei 120° getrocknet) = 11,7 % H_2O.

Berechnet für $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H(COOH)(COONa)_2 + 3H_2O$:
12,3 % H_2O.

3. Tertiäres Salz. In einer äquivalenten Menge Sodalösung löst sich die Tricarbonsäure mit bluthrother Farbe; in Folge der Leichtlöslichkeit des neutralen Salzes kann man es nur durch Eindampfen zur Trockne in fester Form erhalten als eine im wasserhaltigen Zustande rothe, nach dem Trocknen bräunlichgelbe, undeutlich krystallinische Kruste.

Das neutrale Calciumsalz bildet sich beim Kochen der Säure mit in Wasser aufgeschlämmtem Calciumcarbonat; aus der stark eingeengten, dunkelrothen Lösung krystallisirt das Salz in kleinen, rosenrothen, krystallwasserhaltigen Blättchen, welche in kaltem wie in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Das neutrale Kupfersalz fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des neutralen Ammoniumsalzes als hellgrüner Niederschlag aus; derselbe ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in wässrigem Ammoniak mit schwach bläulicher Farbe.

Neutrales Bleisalz erhält man durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat als gelben, pulvrigen Niederschlag, welcher auch in kochendem Wasser nicht merklich löslich ist.

Das neutrale Silbersalz gewinnt man als röthlichen, pulverigen Niederschlag durch Versetzen der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat; das Salz ist in Wasser nur sehr wenig löslich, wird aber sehr leicht fast ohne Färbung von Ammoniakflüssigkeit aufgenommen. Beim Erhitzen zersetzt es sich erst in hoher Temperatur und liefert ein Sublimat von gewöhnlichem Anthrachinon.

Angewandte Substanz: 1,7930 Grm.
Gefunden: 0,8760 Grm. Ag = 48,8 % Ag.

Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H(COOAg)_3$:

49,0 % Ag.

Der Anthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäuretriäthylester wurde dargestellt durch Erhitzen des Silbersalzes der Säure mit einem geringen Ueberschusse von Aethyljodid in alkoholischer Lösung auf 100°; der Röhreninhalt wurde filtrirt, das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen und der

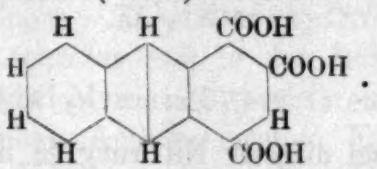
gelbe, zähflüssige Rückstand in möglichst wenig wässrigem Alkohol aufgenommen; aus dieser Lösung schied sich ein Theil des Esters in kleinen, glänzend gelben Blättchen ab, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren fast weiss erhalten wurden. Die Krystallisationsfähigkeit des Esters ist nur gering; er schmilzt unzersetzt bei 125°.

Angewandte Substanz: 0,2010 Grm.
Gefunden: 0,4800 Grm. CO_2 = 0,1309 Grm. C = 65,2 % C.
0,0890 Grm. H_2O = 0,0099 Grm. H = 4,9 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H(COOC_2H_5)_3$:

65,0 % C
4,9 „ H.

Anthracen-(1.2.4)-tricarbonsäure:



Diese Säure wird wie die früher beschriebenen Homologen durch Reduction der entsprechenden Chinoncarbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten; aus ammoniakalischer Lösung fällt sie auf Zusatz von Salzsäure als äusserst voluminöser, tief gelber Niederschlag aus; in Wasser ist sie fast unlöslich; leichter löst sie sich in Petroläther und Benzol, noch leichter in Alkohol mit grüngelber Farbe; deutlich krystallisirt schied sie sich aus keinem dieser Lösungsmittel ab.

Beim Erhitzen oberhalb 260° giebt die Anthracentricarbonsäure ein rothes Sublimat, das sich mit grüngelber Farbe in Ammoniak löst und wahrscheinlich ein Anhydrid ist; einen scharfen Schmelzpunkt hat die Tricarbonsäure nicht.

Angewandte Substanz: 0,2070 Grm.
Gefunden: 0,4980 Grm. CO_2 = 0,1358 Grm. C = 65,6 % C.
0,0645 Grm. H_2O = 0,0071 Grm. H = 3,4 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\|\\CH\end{matrix}\rangle C_6H(COOH)_3$:

65,8 % C
3,2 „ H.

Salze der Anthracen-(1.2.4)-tricarbonsäure.

Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser und konnten nicht krystallisirt erhalten werden; das Ammoniumsalz dissociirt theilweise beim Eindampfen. Die Lösungen der Salze sind grünlichgelb gefärbt und fluoresciren blau.

Das Silbersalz fällt als grünlichgelber Niederschlag aus auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des neutralen Ammoniumsalzes. In Wasser ist das Salz fast unlöslich; beim vorsichtigen Erhitzen liefert es unter geringer Verkohlung ein Sublimat von einfachem Anthracen.

Angewandte Substanz: 0,2051 Grm.
Gefunden: 0,1050 Grm. Ag = 51,2 % Ag.

Berechnet für $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH\\|\\CH\end{smallmatrix}C_6H(COOAg)_3$:
51,3 % Ag.

Nitrirung des (1.2.4)-Trimethylanthrachinons.[1])

Es wurden bei directer Nitrirung je nach den Versuchsbedingungen 3 verschiedene Nitrokörper erhalten: 2 stellungsisomere Mononitrochinone und 1 Dinitrochinon.

Mononitro-(1.2.4)-trimethylanthrachinon I.

5 Grm. fein gepulvertes Trimethylanthrachinon werden bei Zimmertemperatur in 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst und allmählich 2,2 Grm. gepulverter Kalisalpeter zugesetzt. Nach einigem Stehen wird die rothbraune Flüssigkeit in dünnem Strahle in viel Wasser eingegossen, der schmutzig rosenrothe Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und ohne Erwärmung getrocknet. Das so

[1]) Die homologen Anthracene und Anthrachinone sind untereinander so ähnlich, dass es an einfachen Unterscheidungsmerkmalen mangelt, zumal auch die Schmelzpunkte meistens nahe bei einander liegen. Hauptsächlich um zu erfahren, ob vielleicht bequem herzustellende Substitutionsprodukte genügend charakteristisch sind, um zur Unterscheidung Verwendung zu finden, wurden die besprochenen Nitrirungsversuche durchgeführt, welche zeigten, dass dies nicht der Fall ist. Diese Substanzen werden deshalb auch kurz abgehandelt; ausführliche Angaben sind gemacht in der Dissertation von C. Dreher, Freiburg i. B., 1888.

gewonnene röthliche Pulver ist unlöslich in Petroläther, Alkohol und Aether, schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, leicht löslich in siedendem Benzol und Xylol. Aus allen Lösungsmitteln konnten nur undeutlich krystallinische Massen erhalten werden, welche unter Zersetzung bei 195°—200° schmolzen und nicht rein waren. Bei vorsichtigem Erhitzen wurden kleine gelbe, bei 200° schmelzende Nadeln als Sublimat erhalten, der grösste Theil der Substanz jedoch verkohlte. Unter diesen Umständen unterblieb eine Analyse, da durch Oxydation in guter Ausbeute eine Mononitroanthrachinontricarbonsäure erhalten wurde, welche nur aus einem Mononitrotrimethylanthrachinon entstanden sein konnte.

Bei der Oxydation des Nitrotrimethylanthrachinons sind genau dieselben Bedingungen einzuhalten wie bei der des Trimethylanthrachinons. Die Nitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure scheidnt sich in den Röhren als gelbliche, körnig krystallinische Masse aus, welche in Wasser fast unlöslich ist, in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol sich mit gelber Farbe löst und aus allen diesen Lösungsmiteln sich in kleinen, ganz schlecht ausgebildeten Krystallkörnern absetzt; die Substanz schmilzt bei 308°—310° unter Zersetzung; die Ausbeute beträgt 50%—55% des angewandten Nitrotrimethylanthrachinons.

Angewandte Substanz: 0,3215 Grm.
Gefunden: 0,6290 Grm. CO_2 = 0,1715 Grm. C = 53,3 % C.
0,0530 Grm. H_2O = 0,0059 Grm. H = 1,8 „ H.

Angewandte Substanz: 0,1485 Grm.
b = 736 Mm.; t = 20°.
Gefunden: 5,6 Ccm. = 0,00637 Grm. N = 4,3% N.

Berechnet für $C_{12}H_4(CO)_2(COOH)_3(NO_2)$:
53,0 % C
1,8 „ H
3,6 „ N.

Salze der Mononitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure I.

Das neutrale Ammoniumsalz erhält man in Lösung durch Eintragen von Säure in wässriges Ammoniak und Abdnnsten, bis die blutrothe Flüssigkeit neutral reagirt; krystallisirt liess sich die Substanz nicht darstellen.

Primäres Natriumsalz: Eine abgewogene Menge (1 Mol.) der Tricarbonsäure wird mit der entsprechenden Menge ($^1/_2$ Mol.) Sodalösung anhaltend gekocht, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist; das Salz ist sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Abdampfen als hellrothe, glänzende Kruste, welche beim Erhitzen auf 120° keinerlei Veränderung erleidet, da sie in Wasser leicht löslich bleibt; von dieser wiederum eingedampften Lösung diente ein Theil zur Natriumbestimmung:

Angewandte Substanz: 0,2840 Grm.

Gefunden: 0,0312 Grm. Na_2CO_3 = 0,01354 Grm. Na = 4,8 % Na.

Berechnet für $C_{12}H_4(CO)_2(COOH)_2(COONa)(NO_2)$:

Na 5,6 %.

Secundäres Natriumsalz: Auf gleiche Weise wie das primäre Salz dargestellt; hat fast die gleichen Eigenschaften wie dieses; die Farbe ist etwas dunkler, fast purpurroth.

Angewandte Substanz: 0,3120 Grm.

Gefunden: 0,0755 Grm. Na_2CO_3 = 0,03277 Grm. Na = 10,5 % Na.

Berechnet für $(NO_2)C_{12}H_4(CO)_2(COOH)(COONa)_2$:

10,7 % Na.

Tertiäres Natriumsalz: Entsprechend den vorhergehenden Salzen dargestellt; in jedem Verhältniss mit blutrother Farbe in Wasser löslich, nicht krystallisirbar.

Die neutralen Salze von Calcium, Strontium und Baryum erhält man durch Versetzen einer heissen, concentrirten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit eben solcher Lösung von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$; die Mischungen bleiben in der Hitze klar und scheiden beim Erkalten die entsprechenden Salze als gelbe, deutlich krystallinische Massen aus; die Salze der alkalischen Erden sind in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich und aus Wasser umkrystallisirbar.

Nickel- und Cobaltsalz sind in Wasser löslich; das Bleisalz ist ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Neutrales Kupfersalz: Zu einer concentrirten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes wird eine heisse concentrirte Lösung von Kupfersulfat gegeben; die Farbe schlägt sogleich aus blutroth in gelbgrün um und allmählich krystallisirt das Kupfersalz in kleinen grünen Nadeln aus; dieselben sind leicht löslich in siedendem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser; von Ammoniakflüssigkeit werden sie mit smaragdgrüner Farbe aufgenommen.

Angewandte Substanz: 0,1740 Grm. (wasserfrei).
Gefunden: 0,0405 Grm. CuO = 0,0323 Grm. Cu = 18,$^{\circ}$ % Cu.

Berechnet für $[C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COO)_3]_2Cu_3 + 12H_2O$:
19,8 % Cu
18,5 „ H_2O.

Angewandte Substanz: 0,2140 Grm. (krystallisirt).
Verlust: 0,040 Grm. H_2O (bei 110°—115° getrocknet) = 18,7 % H_2O = 12 Mol. Krystallwasser.

Neutrales Silbersalz: Gewonnen durch Fällung einer Lösung von neutralem Ammoniumsalz mit Silbernitrat; orangerother Niederschlag; in Wasser sehr schwer löslich; im lufttrocknen Zustande wasserfrei; beim Erwärmen beginnt die Zersetzung zwischen 105°—110°; am Lichte schwärzt sich das Salz sehr langsam.

Angewandte Substanz: 0,2675 Grm.
Gefunden: 0,1199 Grm. Ag = 44,8 % Ag.

Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COOAg)_3$:
45,9 % Ag.

Versuche zur Darstellung des primären und secundären Silbersalzes blieben erfolglos; es entstanden ziegelrothe Niederschläge bei der Fällung des primären, resp. secundären Natriumsalzes mit Silbernitrat; deren Zusammensetzung war aber stets annähernd die des tertiären Salzes. Bei diesem Verlaufe der Umsetzung musste freie Nitroanthrachinontricarbonsäure entstehen und es gelang auch leicht, dieselbe nachzuweisen durhc Verdampfung der Mutterlaugen und Ausziehen des Rückstandes mit Benzol, welches die freie Säure aufnahm und nach dem Verdunsten rein hinterliess.

Amidoanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure I entsteht aus der Nitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure I durch Reduction in folgender Weise: 2 Grm. Nitrosäure werden in verdünnter Kalilauge gelöst und ohne Erwärmung mit einer Lösung von 4 Grm. (annähernd die zur Umwandlung von $-NO_2$ in $-NH_2$ erforderliche Menge) krystallisirtem Zinnchlorür in Kalilauge gut gemischt; die hellrothe Farbe der Flüssigkeit schlägt zunächst in Grün um, dann bleibend in Dunkelkirschroth; hierauf wird mit verdünnter Salzsäure eben angesäuert, der braune Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wobei er sich in ein dunkelblaues

Pulver verwandelt. Dasselbe löst sich sehr leicht in wässriger Kalilauge, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether mit blauer Farbe, die aber nach wenigen Augenblicken in Roth übergeht; aus den Lösungen erhält man durch Eindunsten nicht wieder die ursprüngliche blaue, sondern eine rothe Masse; dieselbe besteht nicht aus der Amidosäure, sondern aus einer Zinnverbindung derselben. Zur Entfernung des Zinns wird die blaue Substanz in Alkohol gelöst, unter Zusatz von etwas Salzsäure, und in der Wärme 3—4 Tage lang Schwefelwasserstoff durch die Lösung geleitet; das zinnfreie, blutrothe Filtrat wird auf dem Wasserbade unter wiederholtem Wasserzusatz zur Vertreibung der Salzsäure zur Trockne verdampft, in Wasser aufgenommen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch man die Amidosäure in sehr kleinen, dunkelrothen Blättchen krystallisirt erhält; dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol; der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Die Ausbeute an reiner krystallisirter Amidosäure beträgt blos 10% der angewandten Nitrosäure.

Angewandte Substanz: 0,2830 Grm.
Gefunden: 0,5925 Grm. CO_2 = 0,1616 Grm. C = 57,1 % C.
0,0611 Grm. H_2O = 0,0068 Grm. H = 2,4 % H.

Angewandte Substanz: 0,2260 Grm.
Gefunden: 7,4 Ccm. N = 0,00833 Grm. N = 3,7 % N
b = 736 Mm. t = 17°.

Berechnet für $C_{12}H_4(NH_2)(CO)_2(COOH)_2$:
57,5 % C
2,5 „ H
3,9 „ N.

Mononitrotrimethylanthrachinon II.

5 Grm. fein zerriebenes (1.2.4)-Trimethylanthrachinon werden unter Kühlung mit Eis in 100 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 gelöst; nach sechsstündigem Stehen wird die braune Lösung in viel Wasser eingegossen, der blassrothe Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und ohne Erwärmung getrocknet. Das so erhaltene Nitroprodukt ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Petroläther, löslich in Eisessig, Benzol und Xylol; aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt es nur sehr schlecht, sublimirbar

ist es auch nicht und konnte deshalb nicht rein erhalten werden. Nur die Thatsache, dass die Substanz bei der Oxydation als Hauptprodukt eine (der früher besprochenen isomeren) Mononitroanthrachinontricarbonsäure liefert, gestattet den Rückschluss, dass sie ein unreines Mononitrotrimethylanthrachinon ist. Beim Erhitzen beginnt der Nitrokörper gegen 180° sich zu zersetzen. Das rohe Nitrochinon, in der gleichen Weise, wie sein Isomeres oxydirt, ergiebt die isomere Mononitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure II. Dieselbe findet sich in den Röhren als röthlichgelbes Krystallpulver ausgeschieden. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln nur undeutlich. Beim Erhitzen bleibt sie bis oberhalb 300° unverändert; zwischen 360°—370° schmilzt sie unter Zersetzung.

Angewandte Substanz: 0,2645 Grm.
Gefunden: 0,5120 Grm. CO_2 = 0,1396 Grm. C = 52,8 % C.
0,0355 Grm. H_2O = 0,00395 Grm. = 1,5 % H.
Angewandte Substanz: 0,2464 Grm.
Gefunden: 7,9 Ccm. N = 0,00923 Grm. N = 3,7 % N.
b = 750 Mm.; t = 18°.

Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COOH)_3$:
53,0 % C
1,8 „ H
3,6 „ N.

Salze der Mononitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure II.

Das neutrale Ammoniumsalz wurde nur als Lösung dargestellt; die Natriumsalze, in der gleichen Weise gewonnen wie die der isomeren Nitrosäure, besitzen auch fast die nämlichen Eigenschaften.

Primäres Natriumsalz: Sehr leicht löslich in Wasser, hellrothe, glänzende Kruste.

Angewandte Substanz: 0,2325 Grm. (bei 100° getrocknet).
Gefunden: 0,0300 Grm. Na_2CO_3 = 0,01302 Grm. Na = 5,6 % Na.

Berechnet für $C_{12}H_3(NO_2)(CO)_2(COOH)_2(COONa)$:
5,6 % Na.

Secundäres Natriumsalz: Sehr leicht löslich in Wasser; rothe, glänzende Kruste.

Angewandte Substanz: 0,2265 Grm. (bei 120° getrocknet).
Gefunden: 0,0553 Grm. Na_2CO_3 = 0,02398 Grm. Na = 10,6% Na.
Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COOH)(COONa)_2$:
10,7% Na.

Tertiäres Natriumsalz: Sehr leicht löslich in Wasser; dunkelrothe Kruste.

Calcium-, Strontium- und Baryumsalz krystallisiren in rothen Blättchen und sind in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; am schwersten löslich ist das Baryumsalz.

In einer heissen Lösung von Cobaltchlorür wird durch Zusatz einer Lösung des neutralen Ammoniumsalzes keine Ausscheidung hervorgerufen, während aus Nickelchlorürlösung unter sonst gleichen Umständen beim Erkalten das Nickelsalz der Säure in rothbraunen Blättchen auskrystallisirt.

Bleisalz: Entsteht durch Fällung des neutralen Ammoniumsalzes mit Bleinitrat; gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Neutrales Kupfersalz: Scheidet sich beim Vermischen der heissen Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit heisser Kupfersulfatlösung während des Erkaltens in feinen, rothen Nadeln aus. Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit mit rother Farbe (charakteristisch).

Angewandte Substanz: 0,2213 Grm. (bei 105° getrocknet).
Gefunden: 0,0545 Grm. CuO = 0,04346 Grm. Cu = 19,6% Cu.
Angewandte Substanz: 0,2825 Grm. (lufttrocken).
Verlust: 0,0698 Grm. H_2O (bei 105° getrocknet) = 24,7% H_2O.
Berechnet für $[C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COO)_3]_2Cu_3 + 18H_2O$:
19,8% Cu
25,4 „ H_2O.

(17 Mol. H_2O würden einem Gehalte von 24,3% H_2O entsprechen; es kann also bei dem hohen Mol.-Gew. des Salzes sein Krystallwassergehalt nicht als ganz sicher zu 18 Mol. H_2O = 25,4% H_2O durch die eine vorliegende Bestimmung festgestellt gelten.)

Die Verschiedenheit der beiden isomeren Mononitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäuren I und II tritt am deutlichsten in ihren Kupfersalzen zu Tage:

Mononitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsaures Kupfer.

I.	II.
Grüne Nadeln, löslich in Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe.	Rothe Nadeln, löslich in Ammoniak mit rother Farbe.

Neutrale Silbersalz: Gewonnen durch Fällung des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat; rother Niederschlag; in Wasser etwas löslich; ist im lufttrocknen Zustande wasserfrei; schwärzt sich am Lichte langsam; beginnt bei 105° sich zu zersetzen; aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich das Salz deutlich krystallisirt aus.

Angewandte Substanz: 0,2600 Grm.
Gefunden: 0,1175 Grm. Ag = 45,2% Ag.

Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COOAg)_3$:
45,9 % Ag.

Saure Silbersalze aus den sauren Natriumsalzen darzustellen, gelang ebenso wenig wie bei der isomeren Säure; stets bildete sich annähernd reines neutrales Silbersalz als Niederschlag und aus der Mutterlauge konnte mit Benzol freie Nitrosäure ausgezogen werden.

Behufs Ueberführung der Nitrosäure II in die Amidosäure wird in gleicher Weise in alkalischer Lösung reducirt, wie dies bei der isomeren Säure angegeben ist; die dunkel kirschrothe Lösung in Alkali wird mit Salzsäure eben sauer gemacht, der dadurch entstehende rothe Niederschlag — eine Zinnverbindung — mit etwas kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschen, in Alkohol gelöst und nach Zusatz von etwas Salzsäure so lange in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Zinn ausgefällt ist; hierauf wird filtrirt, das Filtrat unter mehrmaligem Wasserzusatz auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt; die so gereinigte Amidoanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure II krystallisirt in tiefrothen Blättchen, schmilzt bei 255° und ist in Wasser und Alkohol mit dunkelrother, in Kalilauge mit rother und in Salzsäure mit gelber Farbe löslich. Die Ausbeute beträgt nur etwa 20% der angewandten Nitrosäure.

Angewandte Substanz: 0,2440 Grm.
Gefunden: 0,5126 Grm. CO_2 = 0,1398 Grm. C = 57,4 % C.
0,0571 Grm. H_2O = 0,00634 Grm. H = 2,6 % H.

Angewandte Substanz: 0,3285 Grm.
Gefunden: 10,8 Ccm. N = 0,01232 Grm. N = 3,7 % N.
b = 728 Mm.; t = 16°.

Berechnet für $C_{12}H_4(NH_2)(CO)_2(COOH)_3$:
57,5 % C
2,5 „ H
3,9 „ N.

Mit dem nicht rein herzustellenden Nitrotrimethylanthrachinon II wurde ein Reductionsversuch ausgeführt und dabei das entsprechende Amido-(1.2.4)-trimethylanthrachinon II annähernd rein erhalten. Die Reduction wird bewerkstelligt durch zweistündiges Kochen einer Lösung des Nitrokörpers in Eisessig mit Zinn unter zeitweiligem Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure; die ursprünglich gelbe Flüssigkeit färbt sich dabei tief roth; beim Eingiessen derselben in Wasser fällt das Amidochinon als rother Niederschlag aus. Derselbe ist unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol; aus keinem dieser Lösungsmittel wird die Substanz deutlich krystallisirt erhalten; am besten versetzt man eine heisse gesättigte Lösung in Alkohol mit etwas Wasser, worauf sich allmählich eine tief rothe, lockere, krystallinische Masse ausscheidet. Der Schmelzpunkt des Amidochinons liegt bei 154°—155°; es sublimirt, allerdings unter beträchtlicher Verkohlung, in feinen, glänzenden, dunkelrothen Nadeln, welche bei 156° schmelzen. Die Ausbeute an sublimirtem Produkte war so gering, dass die Analysen mit dem durch Alkohol gereinigten ausgeführt werden mussten.

Angewandte Substanz: 0,2605 Grm.
Gefunden: 0,7395 Grm. CO_2 = 0,2017 Grm. C = 77,4 % C.
0,1290 Grm. H_2O = 0,0143 Grm. H = 5,5 % H.

Angewandte Substanz: 0,3235 Grm.
Gefunden: 13,2 Ccm. N = 0,01543 Grm. N = 4,8 % N.

Berechnet für $C_{12}H_4(NH_2)(CO)_2(CH_3)_3$:
76,9 % C
5,7 „ H
5,3 „ N.

Dinitro-(1.2.4)-trimethylanthrachinon bildet sich als Hauptprodukt, wenn man mit reinem Salpetersäurehydrat (spec. Gew. 1,54 bei 0°) unter den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchsbedingungen nitrirt. Das Produkt ist unlöslich in Alkohol, Aether und Petroläther, mässig löslich in siedendem Eisessig, Benzol und Xylol, konnte nicht in Krystallen, sondern nur als dunkelgelbes Pulver erhalten werden, welches nicht sublimirt, sondern zwischen 240°—260° zusammenschmilzt unter völliger Zersetzung. Da eine Reinigung unthunlich war, wurde das Dinitrochinon in gleicher Weise wie die Mononitrochinone oxydirt, wobei man 40% des angewandten Chinons an gelber krystallinischer Säure erhielt. Dieselbe ist merklich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, krystallisirt aber aus keinem dieser Lösungsmittel deutlich; bei 340°—360° tritt Schmelzung unter Zersetzung ein. Bei den Krystallisationsversuchen zeigte es sich, dass die Säure offenbar nicht ganz einheitlich war; allein bei dem geringen Krystallisationsvermögen der Substanz war eine gründliche Reinigung unausführbar. Die Analysen lassen ersehen, dass das Produkt eine Dinitroanthrachinon-(1.2.4)-tricarbonsäure mit einer Beimengung von Mononitrosäure war.

Angewandte Substanz: 0,2140 Grm.
Gefunden: 0,3515 Grm. CO_2 = 0,0958 Grm. C = 44,8% C.
0,0212 Grm. H_2O = 0,00235 Grm. H = 1,1% H.

Angewandte Substanz: 0,2420 Grm.
Gefunden: 12,1 Ccm. N = 0,01383 Grm. N = 5,7% N.

Berechnet für $C_{12}H_3(NO_2)_2(CO)_2(COOH)_3$:
47,4% C
1,4 „ H
6,5 „ N.

Berechnet für $C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COOH)_3$:
53,0% C
1,8 „ H
3,6 „ N.

Bei den allerdings nur mit geringen Mengen Substanz ausgeführten Versuchen wurde kein Salz aufgefunden, welches zur Trennung des Säuregemenges geeignet gewesen wäre; man beschränkte sich deshalb auf die fractionirte Fällung des neutralen Ammoniumsalzes durch Silbernitrat; die Hauptfraction hatte folgende Eigenschaften: Purpurrothes, krystallinisches

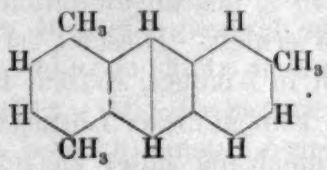
Pulver ohne Krystallwasser; zersetzt sich gegen 110°; färbt sich im Sonnenschein langsam dunkler; in Wasser kaum löslich.

Angewandte Substanz: 0,2865 Grm.
Gefunden: 0,1245 Grm. Ag = 43,4 % Ag.

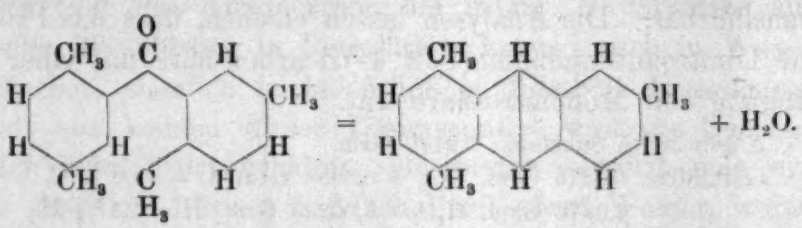
Es berechnen sich für $C_{12}H_3(NO_2)_2(CO)_2(COOAg)_3$:
43,1 % Ag;

für $C_{12}H_4(NO_2)(CO)_2(COOAg)_3$:
45,9 % Ag.

(1.4.2_1)-Trimethylanthracen:[1])



Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich verhältnissmässig leicht und in befriedigender Ausbeute (20 %—25 % der berechneten Menge) durch Wasserabspaltung aus dem Di-p-Xylylketon:[2])



Er krystallisirt in zarten, farblosen, blaugrün fluorescirenden Blättchen, sublimirt schon unter 100°, verflüchtigt sich sogar mit Alkoholdämpfen merklich und schmilzt unzersetzt bei 227°; in kaltem Alkohol löst er sich schwer, in siedendem mässig, in Benzol und Aether auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht.

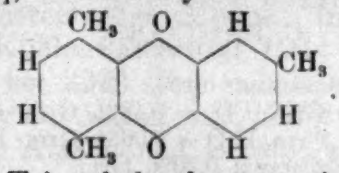
Beistehend das Ergebniss zweier Verbrennungen:

	Berechnet für $C_{17}H_{16}$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	92,7 %	92,4	93,1 %
H	7,3 „	7,2	7,1 „

[1]) Elbs u. Olberg, Ber. **19**, 408.

[2]) Ueber die Darstellung des (1.4.2_1)-Trimethylanthracens und des Di-p-Xylylketons siehe: Elbs, dies. Journ. [2] **35**, 480—483.

(1.4.2_1)-Trimethylanthrachinon:



Das (1.4.2_1)-Trimethylanthracen wird in Eisessiglösung durch die berechnete Menge Chromsäure fast quantitativ in das entsprechende Chinon übergeführt; halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade reicht für die Oxydation aus; es bilden sich nur Spuren von Carbonsäuren.

Das (1.4.2_1)-Trimethylanthrachinon löst sich ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 184° schmelzen und auffallend leicht sublimiren; beim Erwärmen mit Zinkstaub und Kalilauge tritt intensive Rothfärbung ein.

Angewandte Substanz: 0,1378 Grm.
Gefunden: 0,4160 Grm. CO_2 = 0,1125 Grm. C = 81,7 % C.
0,0726 Grm. H_2O = 0,0081 Grm. H = 5,8 % H.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:
81,6 % C
5,6 „ H.

Oxydation des (1.4.2_1)-Trimethylanthrachinons.[1])

Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird das genannte Chinon nur schwer angegriffen. Unter den verschiedensten Bedingungen gelang es nicht, einheitliche Produkte zu erhalten; es ergab sich stets ein Gemisch von Di- und Tricarbonsäure, welche weder in Form der freien Säuren noch in Form der Salze getrennt werden konnten, zumal nur geringe Mengen zur Verfügung standen; das Gemisch der freien Säuren bildet eine hellgelbe, äusserst feinkörnige und schwer filtrirbare Masse, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich schwer oder gar nicht löst; die Alkalisalze sind sehr leicht löslich, die übrigen Salze fast oder ganz unlöslich in Wasser; Erwärmung mit Zinkstaub und Kalilauge erzeugt kräftige Rothfärbung. Eine Reihe von Elementaranalysen zeigt, dass Gemische von Di- und Tricarbonsäure vorlagen:

[1]) Anmerkung. Die Erfahrung, dass verdünnte Salpetersäure in diesen Fällen glatt alle Seitenketten oxydirt, war von uns damals noch nicht gemacht.

Berechnet für $C_{14}H_8O_2(CH_3)(COOH)_2$ 65,8 % C
3,2 „ H;
$C_{14}H_8O_2(COOH)_3$ 60,0 „ C
2,3 „ H.

I. Angewandte Substanz: 0,2008 Grm.
Gefunden: 0,4638 Grm. CO_2 = 0,1265 Grm. C = 63,0 „ C
0,0788 Grm. H_2O = 0,0088 Grm. H = 4,4 „ H.
II. Angewandte Substanz: 0,2030 Grm.
Gefunden: 0,4602 Grm. CO_2 = 0,1255 Grm. C = 61,8 „ C
0,0637 Grm. H_2O = 0,0071 Grm. H = 3,5 „ H.
III. Angewandte Substanz: 0,2063 Grm.
Gefunden: 0,4567 Grm. CO_2 = 0,1246 Grm. C = 60,4 „ C
0,0642 Grm. H_2O = 0,0071 Grm. H = 3,4 „ H.

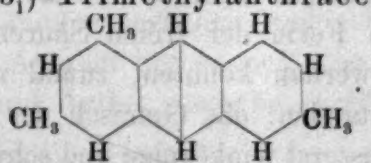
Das Säuregemisch lieferte ein sehr leicht lösliches, in rothen Blättchen krystallisirendes Ammoniumsalz, durch dessen fractionirte Fällung mit Silbernitrat es gelang, einige Gramm eines Silbersalzes zu erhalten, dessen Silbergehalt annähernd auf ein neutrales Salz einer Methylanthrachinondicarbonsäure stimmte.

Es berechnen sich für $C_{14}H_8O_2(CH_3)(COOAg)_2$:
41,2 % Ag.
Gefunden: 41,2 % und 41,4 % Ag.

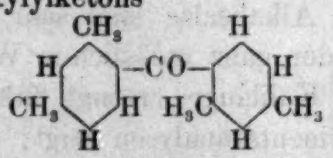
Das Silbersalz war ein rother, krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag; mit Salzsäure wurde daraus die freie Säure abgeschieden und in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt, bis die rothe Lösung gelb mit kräftiger blauer Fluorescenz geworden war; die als grünlichgelber, flockiger Niederschlag ausgefällte Methylanthracendicarbonsäure wurde in ihr Silbersalz verwandelt und dieses analysirt:

Angewandte Substanz: 0,3263 Grm.
Gefunden: 0,1446 Grm. Ag = 44,3 % Ag.
Berechnet für $C_{14}H_7(CH_3)(COOAg)_2$:
43,7 % Ag.

(1.3.3$_1$)-Trimethylanthracen:



Dieses Trimethylanthracen wird dargestellt durch Condensation des Di-m-Xylylketons



[1])

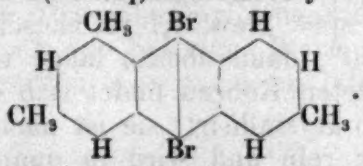
[1]) Die Darstellung des bis jetzt noch nicht beschriebenen Di-m-Xylylketons erfolgt nach der von mir früher (dies. Journ. 35, 466) für das p-Ditolylketon gegebenen Vorschrift; Ausbeute 70 %—80 % der theoretischen. Eingehende Angaben über das Keton und seine Derivate siehe: F. Cosack, Diss., Freiburg i. B. 1889.

in früher beschriebener Weise; die Ausbeute beträgt etwa 20%—25% der berechneten Menge. Im Aeusseren unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff nicht von seinen Homologen; er schmilzt bei 222°, löst sich schwer in Alkohol und Petroläther, leichter in Aether und Eisessig, noch leichter in Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten ein Gemenge von Alkohol und Aceton.

Angewandte Substanz: 0,1638 Grm.
Gefunden: 0,5586 Grm. CO_2 = 0,1523 Grm. C = 92,9 % C.
0,1100 Grm. H_2O = 0,0122 Grm. H = 7,4 % H.

Berechnet für $C_{14}H_7(CH_3)_3$:
92,7 % C
7,3 „ H.

γ-Bibrom-(1.3.3$_1$)-Trimethylanthracen:

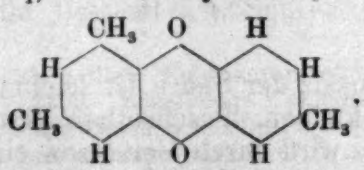


Die genannte Verbindung entsteht sehr leicht, wenn Trimethylanthracen (1 Mol.), in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom (2 Mol.) versetzt wird. Der Schwefelkohlenstoff hinterlässt nach dem Abdunsten eine bräunlichgelbe, krystallinische Masse, welche sich aus ihrer Lösung in Aceton als gelbe, rosettenförmig gruppirte Blättchen abscheidet; dieselben schmelzen bei 142°.

0,2010 Grm. Substanz, mit Salpetersäure im Rohr zersetzt, lieferten:
0,2010 Grm. AgBr = 0,0855 Grm. Br = 42,5 % Br.

Berechnet für $C_{14}H_5Br_2(CH_3)_3$: 42,3 % Br.

(1.3.3$_1$)-Trimethylanthrachinon:

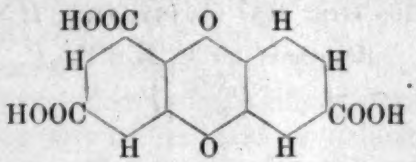


In Eisessig gelöstes (1.3.3$_1$)-Trimethylanthracen wird durch die berechnete Menge Chromsäure bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fast quantitativ zu dem entsprechenden Chinon oxydirt; Carbonsäuren treten nur in Spuren auf. Das Chinon ist in Alkohol schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich, krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln und bei der Sublimation in gelben Nadeln, welche bei 190° schmelzen, und giebt mit Zinkstaub und Lauge erwärmt eine tiefrothe Lösung.

Angewandte Substanz: 0,3415 Grm.
Gefunden: 1,0234 Grm. CO_2 = 0,2793 Grm. C = 81,8 % C.
0,1724 Grm. H_2O = 0,0192 Grm. H = 5,6 % H.

Berechnet für $C_{14}H_5O_2(CH_3)_3$:
81,6 % C
5,6 „ H.

Anthrachinon-(1.3.3$_1$) tricarbonsäure:



0,5 Grm. (1.3.3$_1$)-Trimethylanthracen werden mit 15 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 im Einschmelzrohr zunächst 10 Stunden auf 180°, dann ebenso lange auf 210°—220° erhitzt; in den erkalteten Röhren findet sich die Tricarbonsäure in gelben Blättchen krystallisirt; sie ist nach dem Auswaschen mit Wasser völlig rein und wird in quantitativer Ausbeute erhalten. Durch Anwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel erzielt man stets ein kaum zu trennendes Gemisch verschiedener Carbonsäuren. Die Tricarbonsäure ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in den sonstigen gewöhnlichen Lösungsmitteln und wird aus denselben nicht deutlich krystallisirt, sondern nur in Pulverform abgeschieden; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°.

Angewandte Substanz: 0,1632 Grm.
Gefunden: 0,3570 Grm. CO_2 = 0,0974 Grm. C = 59,7 % C.
0,0365 Grm. H_2O = 0,0041 Grm. H = 2,5 % H.

Berechnet für $C_{14}H_5O_2(COOH)_3$:
60,0 % C
2,4 „ H.

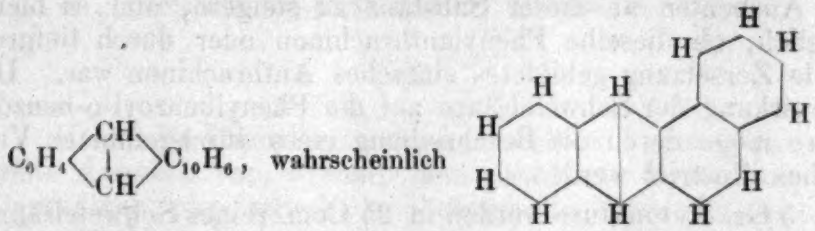
Das Ammoniumsalz der Säure ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, fleischrothen Blättchen.

Das Baryumsalz wird durch Versetzen einer kalten Lösung des Ammoniumsalzes mit kalt gesättigter Chlorbaryumlösung als kirschrother, krystallinischer Niederschlag erhalten; es ist sehr schwer löslich in Wasser und färbt sich beim Trocknen in höherer Temperatur dunkler.

Angewandte Substanz: 0,1485 Grm. (bei 103° getrocknet).
Gefunden: 0,0974 Grm. $BaSO_4$ = 0,0557 Grm. Ba = 37,4 % Ba.

Berechnet für $[C_{14}H_5O_2(COO)_3]_2Ba_3$:
37,9 % Ba.

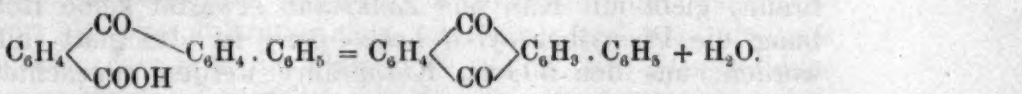
Naphtanthracen:[1])



Naphtanthracen wird erhalten durch Reduction des Naphtanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak; Naphtanthrachinon ist das Produkt der Wasserabspaltung aus Naphtoyl-o-benzoësäure.

Versuche zur Condensation der Phenylbenzoyl-o-benzoësäure.[2])

Wenn bei der Phenylbenzoyl-o-benzoësäure die Condensation ebenso verläuft, wie bei einer Reihe anderer Homologen der Benzoyl-o-benzoësäure, so muss (α- oder β-)Phenylanthrachinon entstehen:



Es ist nicht gelungen, eine Wasserabspaltung im Sinne dieser Gleichung herbeizuführen; denn die Schwefelsäure, das beste Condensationsmittel für die Erzeugung von Anthrachinonen aus Benzoyl-o-benzoësäuren, erweist sich in diesem Falle als unbrauchbar, weil sie lediglich sulfonirend wirkt. Phosphorpentoxyd lässt bei mässiger Erwärmung die Phenylbenzoyl-o-benzoësäure unverändert, bei höherer Temperatur veranlasst es vollständige Zerstörung. Wird eine Lösung der Ketonsäure in Eisessig unter allmählichem Zusatz von Phosphorpentoxyd kurze Zeit gekocht, so bleibt der grösste Theil derselben unverändert; aus dem umgewandelten, in Alkali unlöslich gewordenen Antheile liessen sich Spuren eines anthrachinon-

[1]) Nähere Angaben über Naphtanthracen und Naphtanthrachinon siehe: Elbs, Ber. 19, 2209. Eingehende Untersuchungen, auch in Betreff der von mir nicht nachgewiesenen, sondern nur wahrscheinlich gemachten Structur werden im Laboratorium von Prof. Dr. Gräbe in Genf ausgeführt. Wie ich schon früher, Ber. 20, 1361, angab, waren zu der Zeit, als meine erste Veröffentlichung über die Synthese homologer Anthrachinone erschien, von Prof. Gräbe Arbeiten in gleicher Richtung ausgeführt, aber noch nicht veröffentlicht worden; es erfolgte eine Theilung des umfangreichen Arbeitsgebietes und Prof. Gräbe hatte die Liebenswürdigkeit, mir diejenigen in seinem Institute unternommenen Arbeiten zugänglich zu machen, welche mir für die Fortsetzung meiner Untersuchungen von Interesse waren. E.

[2]) Eingehende Angaben finden sich in der Dissert. von L. Clever, Freiburg i. Br. 1889.

artigen Körpers gewinnen; jedoch wurde vergeblich versucht, die Ausbeuten an dieser Substanz zu steigern, und es bleibt fraglich, ob dieselbe Phenylanthrachinon oder durch tiefgreifende Zersetzung gebildetes einfaches Anthrachinon war. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Phenylbenzoyl-o-benzoësäure möge durch die Beschreibung eines durchgeführten Versuches illustrirt werden.

5 Gr. Ketonsäure werden in 25 Ccm. reines Schwefelsäurehydrat eingetragen; nach 10 Minuten hat sich alles mit carminrother Farbe gelöst. Eine herausgenommene Probe giebt auf Wasserzusatz eine weisse Fällung, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak — es ist also einfache Lösung, keinerlei chemische Veränderung eingetreten. Nun wird auf dem Wasserbade erwärmt; nach 8 Minuten beginnen Spuren von schwefliger Säure sich zu entwickeln; die Farbe des Gemisches wird allmählich braunroth; eine Probenahme nach Verlauf von 15 Minuten zeigt, dass der grösste Theil der Substanz in Wasser löslich geworden ist; 20 Minuten erweisen sich als hinreichend, um ein völlig lösliches Produkt zu erzeugen; diese Lösung ist braun, giebt mit Kali und Zinkstaub erwärmt keine Rothfärbung, die Phenylbenzoyl-o-benzoësäure ist also glatt sulfonirt worden; aus den 5 Grm. Ketonsäure werden ungeachtet des Verlustes durch die Entnahme von Proben 5,5 Grm. reines, krystallinisches Baryumsalz der Sulfonsäure erhalten.

Die freie Sulfonsäure ist eine weisse, krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure, sehr schwer löslich in Schwefelsäure von einer gewissen Verdünnung. Das Baryumsalz löst sich sehr leicht in Wasser, scheidet sich beim Eindampfen in krystallinischen Krusten, weiss mit einem Stich in's Grüne, ab. Durch Baryum- und Schwefelbestimmung wurde festgestellt, dass das neutrale Baryumsalz einer Phenylbenzoyl-o-benzoëmonosulfonsäure vorliegt. Einer genaueren Krystallwasserbestimmung steht die Eigenschaft des Salzes, bei Zimmerwärme zu verwittern, im Wege. Versuche, den Ort des Eintrittes der Sulfongruppe aufzufinden, wurden nicht gemacht.

Angewandt Substanz: 0,1774 Grm. (wasserfrei).
Gefunden: 0,0788 Grm. $BaSO_4$ = 0,0463 Grm. Ba = 26,1 % Ba.
Angewandte Substanz: 0,3343 Grm. (wasserfrei).
Gefunden: 0,1381 Grm. $BaSO_4$ = 0,0189 Grm. S = 5,7 % S.
Angewandte Substanz: 0,1876 Grm. (lufttrocken).

Verlust: 0,0102 Grm. H_2O (bei 98°); Beim Erhitzen auf höhere Temperatur blieb das Gewicht constant. 0,0102 Grm. H_2O entsprechen 5,4 % H_2O.

Angewandte Substanz: 0,2806 Grm. (lufttrocken).
Verlust: 0,0164 Grm. H_2O (bei 100°) = 5,8 % H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{12}(CO)\left(\begin{matrix}SO_3\\ COO\end{matrix}\right)Ba + 2H_2O$:

$$Ba = 26{,}5\ \%$$
$$S = 6{,}2\ „$$
$$H_2O = 6{,}5\ „$$

Ueber die Phenylbenzoyl-o-benzoësäure liegen bisher noch keine Angaben vor, weshalb hier eine kurze Mittheilung über Darstellung, physikalische und chemische Eigenschaften dieser Substanz Platz findet.

Die günstigste Temperatur für die Bildung von Phenylbenzoyl-o-benzoësäure aus Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid liegt zwischen 90°—100° und man verwendet darum als Verdünnungsmittel der Reactionsmasse eine zwischen 90°—100° siedende Fraktion von Petroläther. Die nach der Destillation mit Wasserdampf als Harzkuchen zurückgebliebene Säure wird, da das Ammoniumsalz nicht krystallisirt, nicht mit Ammoniak, sondern mit sehr verdünnter Sodalösung ausgezogen und aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Ketonsäure fractionirt ausgefällt; weil die ursprünglich ausfallenden Flocken bald zusammenkleben, ist eine Filtration fast unmöglich und wird dadurch vermieden, dass man die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage etwas erwärmt und umrührt, bis Harzklumpen entstanden sind, von welchen man leicht abgiessen kann. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig erhält man einen Theil der Säure rein in gelblich-weissen Nadeln; allein nur die ersten Antheile krystallisiren; später scheidet sich eine weniger reine Säure stets als hellbraunes Harz aus; dasselbe wird in verdünntem Ammoniak aufgenommen, bis zu neutraler Reaction eingedampft, diese Lösung mit Kupfervitriol gefällt, das Kupfersalz der Säure gut mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem alkoholischen Filtrate krystallisirt die Säure gewöhnlich gut. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 30%—40% der auf das angewandte Material berechneten Menge; die Umsetzung zwischen Diphenyl und Phtalsäureanhydrid bleibt eben unvollständig; jedoch gewinnt man das unangegriffene Diphenyl bei der Destillation wieder vollständig und das nicht in Reaction getretene Phtalsäureanhydrid wenigstens grossentheils in Form von krystallisirter Phtalsäure, und wenn man diesen Umstand in Rechnung zieht, erhält man 70%—80% der dem verbrauchten Diphenyl entsprechenden Ausbeute.

Die Phenylbenzoyl-o-benzoësäure ist schwer löslich in Petroläther, mehr oder weniger leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Ihre Krystallisationsfähigkeit ist gering; am besten krystallisirt sie aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, gelblichweissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 225° liegt.

Bei einer Elementaranalyse wurde gefunden:
C = 79,1 %
H = 4,9 „

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CO\\COOH\end{cases}C_6H_4 . C_6H_5$:
C = 79,5 %
H = 4,6 „

Versuche, die Stellung des Carbonyls im Diphenylkern nachzuweisen, wurden nicht ausgeführt.

Von den Salzen der Säure konnte keines in deutlich krystallinischem Zustande erhalten werden; das Ammoniumsalz besteht bloss in Lösung; beim Eindunsten unterliegt es fortschreitender Dissociation; was sich krystallinisch ausscheidet, ist freie Säure. Die folgenden Salze wurden durch Fällung der neutralen Ammoniumsalzlösung mit den entsprechenden Metallnitraten erhalten.

Nickelsalz: blassgrüner, flockiger, voluminöser Niederschlag; fast unlöslich im Wasser.

Angewandte Substanz: 0,2749 Grm. (bei 110° getrocknet).
Gefunden: 0,0297 Grm. NiO = 0,0234 Grm. Ni = 8,4 % Ni.

Berechnet für $\left(C_6H_4\begin{cases}CO . C_6H_4 . C_6H_5\\COO\end{cases}\right)_2 Ni$:
8,8 % Ni.

Kupfersalz: blassblauer, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit mit hellblauer Farbe.

Angewandte Substanz: 0,2490 Grm. (bei 100° getrocknet).
Gefunden: 0,0299 Grm. CuO = 0,0238 Grm. Cu = 9,5 % Cu.

Berechnet für $\left(C_6H_4\begin{cases}CO . C_6H_4 . C_6H_5\\COO\end{cases}\right)_2 Cu$:
9,5 % Cu.

Bleisalz: hellbräunlichgelber, flockiger Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Angewandte Substanz: 0,2360 Grm. (bei 100° getrocknet).
Gefunden: 0,0900 Grm. $PbSO_4$ = 0,06148 Grm. Pb = 26,0 % Pb.

Berechnet für $\left(C_6H_4\begin{cases}CO . C_6H_4 . C_6H_5\\COO\end{cases}\right)_2 Pb$:
25,6 % Pb.

Silbersalz: weisser, flockiger Niederschlag; wird am Licht rasch gelb, später braun; ist in Wasser merklich löslich.

Angewandte Substanz: 0,1790 Grm. (über Schwefelsäure getrocknet).
Gefunden: 0,0465 Grm. Ag = 26,0 % Ag.

Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CO . C_6H_4 . C_6H_5\\COOAg\end{cases}$:
26,4 % Ag.

Wenn man nach dem Verfahren von Rotering[1]) die

[1]) JB. 1875, 596.

Phenylbenzoyl-o-benzoësäure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirt, so erhält man neben etwas unveränderter Säure ein Lakton, das innere Anhydrid der Phenylbenzhydryl-o-benzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH-C_6H_4.C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$; diese Substanz ist auch das Hauptprodukt bei der Reduction der Ketonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak. In concentrirte, mit etwas Kupfersulfat versetzte Ammoniakflüssigkeit wird erst Phenylbenzoyl-o-benzoësäure, dann ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen und unter kräftigem Umschütteln gelinde erwärmt; nach einiger Zeit wird der dünnflüssige Brei fast plötzlich halbfest; diese Veränderung wird herbeigeführt durch die Ausscheidung des in Ammoniak unlöslichen Laktons; bei weiterem Erwärmen schreitet die Reduction kaum mehr weiter, da das Lakton sehr beständig ist und nur äusserst schwer zu Phenylbenzyl-o-benzoësäure reducirt wird. Sobald die Verdickung der Reactionsmasse eingetreten ist, wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Filterinhalt mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen; aus dem Filtrate wird durch Ansäuern eine geringe Menge Phenylbenzyl-o-benzoësäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.C_6H_4.C_6H_5\\ \\ COOH\end{matrix}\right.$ gefällt. Der Filterrückstand wird mit siedendem Alkohol ausgezogen; aus dieser Lösung krystallisirt das Lakton in fast ganz reinem Zustande.

Das innere Anhydrid der Phenylbenzhydryl-o-benzoësäure ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, krystallisirt sehr leicht aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Körnern oder Warzen und schmilzt unzersetzt bei 204°; in höherer Temperatur sublimirt ein kleiner Theil, der grössere verharzt; das Sublimat zeigt den Schmelzp. 205°–206°. In verdünnten Säuren und in Alkalien ist das Lakton unlöslich; die Lösung in alkoholischem Ammoniak enthält nur unverändertes Lakton, welches durch Wasserzusatz sofort ausfällt; die Lösung in alkoholischer Kalilauge dagegen enthält das Kaliumsalz der Phenylbenzhydrylbenzoësäure, da durch Wasser keine Fällung bewirkt wird oder wenigstens erst nach einiger Zeit eine solche beginnt. So beständig wie gegen Reductionsmittel ist das Lakton auch gegen Oxydationsmittel; durch Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig, mit verdünnter Schwefelsäure und mit Kaliumpermanganat wird allerdings eine Einwirkung erzielt; es werden jedoch nur kleine Mengen des Laktons angegriffen und völlig zerstört; die Hauptmasse bleibt ganz unverändert. Beim Erwärmen mit reinem Schwefelsäurehydrat wird das Lakton nicht in einen Körper

aus der Anthracenreihe übergeführt, sondern glatt sulfonirt; anderweitige Condensationsversuche wurden nicht gemacht.

Angewandte Substanz: 0,1988 Grm.
Gefunden: 0,6072 Grm. CO_2 = 0,1655 Grm. C = 83,3 % C.
0,0966 Grm. H_2O = 0,0107 Grm. H = 5,4 % H.

Berechnet für $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH-C_6H_4 . C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}\rangle O$:

83,9 % C
4,9 „ H.

Es stand zu vermuthen, dass die Hauptursache, warum bei der Reduction der Ketonsäure mit Ammoniak und Zinkstaub der Process bei der Bildung des Laktons stehen bleibt, die Unlöslichkeit des letzteren in Ammoniak sei; indess trifft dies nicht in dem erwarteten Maasse zu; denn eine Lösung des Laktons in alkoholischem Ammoniak wird durch Zinkstaub auch nur sehr langsam angegriffen und nach zweitägigem Erwärmen unter Ersatz des entweichenden Ammoniaks waren noch 85 % des Laktons unverändert. Das geeignetste Reductionsverfahren ist folgendes: Zinkstaub (in grossem Ueberschusse) wird in einem Kolben mit käuflicher Ammoniakflüssigkeit, welche etwas Kupferoxyd gelöst enthält, auf dem Wasserbade erwärmt und die in Ammoniak gelöste Phenylbenzoylbenzoësäure im Laufe von zwei Tagen allmählich zugegeben; schliesslich wird noch kurze Zeit lebhaft gekocht, heiss filtrirt und aus dem Filtrate mit Salzsäure die Phenylbenzyl-o-benzoësäure als röthlich-weisser Niederschlag ausgefällt, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Aus dem Filterrückstand lassen sich beträchtliche Mengen Lakton mit Alkohol ausziehen. Die Phenylbenzyl-o-benzoësäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser und scheidet sich meist in schlecht ausgebildeten, zu blumenkohlartigen Massen vereinigten, farblosen oder schwach röthlichen Krystallen aus, sie schmilzt unzersetzt zwischen 184°—185°.

Angewandte Substanz: 0,1488 Grm.
Gefunden: 0,4532 Grm. CO_2 = 0,1236 Grm. C = 83,1 % C.
0,0944 Grm. H_2O = 0,0105 Hrm. H = 7,0 % H.
Berechnet für $C_6H_5 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . COOH$:
83,3 % C
5,6 „ H.

Aus der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes der Säure fällt durch Silbernitrat das phenylbenzyl-o-benzoësaure Silber als weisser, flockiger, voluminöser, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag aus, welcher in Wasser kaum löslich ist.

Angewandte Substanz: 0,3713 Grm.
Gefunden: 0,1004 Grm. Ag. = 27,0 % Ag.
Berechnet für $C_6H_5 . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . COOAg$:
27,3 % Ag.

Ueber das allgemeine Verhalten der Homologen des Anthracens lassen sich folgende, allerdings der Prüfung an weiteren Fällen noch bedürftige Regeln aufstellen:

1. Alle homologen Anthracene, ausgenommen diejenigen, welche Kohlenwasserstoffreste in γ-Stellung besitzen, lassen sich durch geeignete Oxydationsmittel in die entsprechenden Anthrachinone überführen.

2. Die umgekehrte Reaction, die Reduction der Anthrachinone (mit Zinkstaub und Ammoniak) zu Anthracenen ist nur bei solchen Homologen des Anthrachinons ausführbar, welche keine Methylgruppe in α-Stellung (in o-Stellung zum Chinoncarbonyl) angelagert haben; Anthrachinone, welche eine oder mehrere Methylgruppen in α-Stellung besitzen, liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak Kohlenwasserstoffe, welche wasserstoffärmer als die entsprechenden Anthracene sind und in ihren Eigenschaften — niedrige Schmelzpunkte, Bildung beständiger, aus Alkohol fast ganz unzersetzt umkrystallisirbarer Pikrinsäureverbindungen — auffallend an Anthracene mit Seitenketten in γ-Stellung erinnern.

3. Alle Anthracene und Anthrachinone mit Seitenketten (die γ-Homologen ausgenommen) werden durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Anthrachinoncarbonsäuren übergeführt mit so viel Carboxylgruppen, als Seitenketten vorhanden sind; die Ausbeute ist quantitativ.

4. Bei allen homologen Anthracenen (die γ-Homologen ausgenommen) ist die Neigung zur Vereinigung mit Pikrinsäure nur gering; die Pikrinsäureverbindungen werden durch Alkohol ausnahmslos sogleich zersetzt.

5. Alle homologen Anthrachinone geben die Liebermann'sche Anthrachinonreaction (Rothfärbung beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkali); die Reaction von Claus (Erwärmung mit Alkohol und Natriumamalgam) gestattet insofern eine Unterscheidung, als einfaches Anthrachinon eine moosgrüne, die Homologen rothe, braune oder violette Färbungen erzeugen.

Anmerkung. Die Veröffentlichung dieser, in ihren einzelnen Theilen sehr ungleich weit durchgeführten Untersuchungen erfolgt, weil ich für die nächste Zeit durch anderweitige Arbeiten an ihrer Weiterführung gehindert bin; keineswegs wünsche ich mir ein Vorrecht für die alleinige Bearbeitung irgend einer Richtung auf diesem Gebiete zu sichern. E.

LII. Ueber die Sulfonsäuren des normalen Propylbenzols;

von

Ad. Claus und O. Welzel.

Wie von Claus und Schulte im Hof[1]) nachgewiesen ist, gelingt es nicht, die Cumol-o-sulfonsäure oder die o-Cuminsäure durch Uebermangansäure zu den entsprechenden Oxyisopropylverbindungen zu oxydiren, wie das für die paraständigen Isomeren so glatt und leicht zu erreichen ist; vielmehr fallen beide Orthoverbindungen auch unter dem Einfluss dieses Oxydationsmittels stets tiefergehender Oxydation anheim. — Es legte sich mit dieser Beobachtung der Gedanke nahe, dass diese Art der Oxydation zu Oxyisopropyl überhaupt für Propylreste, welche zu Sulfon-Carboxyl-Gruppen etc. in Orthostellung stehen, ausgeschlossen, — ja dass vielleicht die Fähigkeit zu dieser Reaction an die Parabeziehung des Propylrestes zu derartigen electronegativen Gruppen geknüpft sein möchte: und für die auffallenden, seiner Zeit von R. Meyer[2]) bei seinen Oxydationsversuchen mit einer Sulfonsäure des normalen Propylbenzols gemachten Erfahrungen ergab sich damit die Aussicht zu einer einfachen Erklärung.

Ueber die Sulfonirung des normalen Propylbenzols findet sich aus dem Jahre 1877 von Paternò und Spica[3]) die Angabe, dass sie beim Sulfoniren des von ihnen synthetisch aus Benzylchlorid und Zinkäthyl hergestellten Kohlenwasserstoffs ausser der schon lange bekannten, von Fittig, Schäfer und König[4]) untersuchten Sulfonsäure noch eine zweite Isomere erhalten haben. Diese Angabe, welche R. Meyer offenbar seiner Zeit entgangen war, und die auch niemals weiter eine Bestätigung für auf anderem Wege gewonnenes Propylbenzol erhalten hat, haben wir auf ihre Richtigkeit mit Propylbenzol, das in der gewöhnlichen Weise aus Brombenzol, Brompropyl und Natrium dargestellt war, geprüft und im Allgemeinen bestätigt gefunden. — Ohne hier auf die Beschreibung unserer Versuche im Einzelnen einzugehen[5]), sei nur hervorgehoben, dass immer, auch beim Sulfoniren bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst bei 0°, beide Säuren entstehen: allerdings namentlich im letzten Fall nur sehr wenig der zweiten Säure und fast ausschliesslich die schon länger bekannte α-Sulfonsäure, welche das schwerer lösliche, in wasserfreien, fettig glänzenden Blättchen schön krystallisirende Baryumsalz bildet. In grösserer Menge wird die sogenannte β-Säure erhalten, wenn die Sulfonirung unter Erwärmen

[1]) Ber. **19**, 3012. [2]) Ann. Chem. **219**, 298.
[3]) JB. 1877, S. 374. [4]) Ann. Chem. **149**, 330.
[5]) Welzel: Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1888; S. 9ff.

auf dem Wasserbad verläuft; und die günstigsten Ausbeuten an diesem Produkt — aber niemals mehr als höchstens 10% — erzielt man, wenn das Sulfonirungsgemisch nach Beendigung der Reaction noch einige Tage, also im Ganzen etwa 4–5 Tage, bei Wasserbadtemperatur digerirt wird.

Die beiden Sulfonsäuren unterscheiden sich charakteristisch und wesentlich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze in Wasser. Die Salze der α-Sulfonsäure sind sämmtlich schwerer löslich und werden sämmtlich in deutlichen, zum Theil hervorragend schönen Krystallen erhalten, während die Salze der β-Sulfonsäure ohne Ausnahme leichter löslich in Wasser sind und nicht in deutlichen Krystallen dargestellt werden können. Die Angabe von Paternò und Spica[1]) über das schwerer lösliche Bleisalz trifft jedenfalls für die Propylbenzol-β-sulfonsäure nicht zu, ebenso kann das Baryumsalz dieser Säure nach unseren, in wiederholten Versuchen gemachten Erfahrungen nicht in mikroskopischen Prismen mit bestimmbarem Wassergehalt anschiessend erhalten werden; vielmehr muss die Lösung, um das Salz daraus überhaupt in fester Form zu gewinnen, vollkommen zur Trockne eingedampft werden, und dabei dunstet sie zu einer gelben, durchaus amorphen Masse ein, in der auch unter dem Mikroskop nichts krystallinisches zu erkennen ist. Auch der Zusatz von Alkohol — in absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich — ändert in dieser Beziehung nichts, und dieses ganze Verhalten ist so charakteristisch, dass wir danach bezweifeln müssen, dass Paternò und Spica wirklich die zweite Sulfonsäure des Propylbenzols in Händen gehabt haben. — Uebrigens ist die vollständige Trennung der beiden Baryumsalze, obwohl ihr Löslichkeitsunterschied ein sehr grosser (4,1 α-Salz gegen 47,15 β-Salz in 100 Thln. Wasser) ist, nicht so leicht und einfach; und man muss schon dutzendfache fractionirte Krystallisation mit ebenso oftmaliger fractionirter Auflösung combiniren, um das Baryumsalz der β-Sulfonsäure namentlich rein zu erhalten, da besonders einzelne Gemische beider Salze mit besonderer Vorliebe und wie einheitliche Verbindungen zu krystallisiren scheinen.

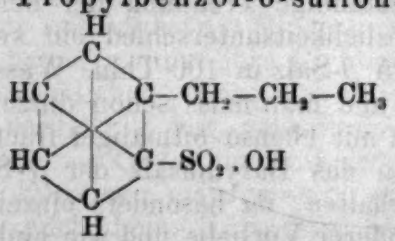
Besser als über das Baryumsalz lässt sich die Trennung der beiden Sulfonsäuren durch die Nickelsalze bewirken. Diese zeigen allerdings in ihren Löslichkeitsbeziehungen keinen so bedeutenden Unterschied, wie die Baryumsalze (vom α-sulfonsaurem Nickelsalz werden bei 15° 26,86 Thle., vom β-sulfonsaurem Nickelsalz dagegen 50,59 Thle. von 100 Thln. Wasser gelöst); aber sie bilden nicht so leicht zusammen-

[1]) JB. 1877, S. 375.

krystallisirende Gemische, so dass man sie nach 2—3 maligem Fractioniren und Umkrystallisiren rein aus einander erhält. — Wir haben dann weiter gefunden, dass, wenn man das Sulfonirungsgemisch ($2^1/_2$—3 Thle. rauchende Schwefelsäure auf 1 Th. Propylbenzol) nach beendigter Reaction sich nach und nach mit wenig Wasser verdünnen lässt[1]), die ganze Menge der gebildeten Sulfonsäure allmählich herauskrystallisirt, und zwar zuerst die α-Sulfonsäure, später auch die β-Sulfonsäure, so dass man auf diese Weise schon eine rohe Trennung wenigstens für einen Theil der Säuren erzielen kann. Die so erhaltenen Krystalle braucht man nur von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, um sie direct für die Trennung durch die Nickelsalze zu verwenden. — Das Nickelsalz der α-Sulfonsäure krystallisirt beim Erkalten der heissen wässrigen Lösungen in schönen, lichtgrünen, glänzenden, rhombischen Tafeln, die unter Umständen von ansehnlicher Grösse erhalten werden. Das Nickelsalz der β-Sulfonsäure dagegen krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösungen, auch wenn diese weit concentrirt sind, nicht aus, sondern wird erst beim Eindunsten der wässrigen Lösungen als eine hell-gelbgrüne, bröckliche oder pulverige, aber kaum krystallinische Masse in fester Form erhalten.

Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, ist die stets in vorwiegender Menge auftretende Sulfonsäure, welcher die schwerer löslichen und meist gut krystallisirenden Salze zugehören, also die sogenannte α-Sulfonsäure die Orthoverbindung. Die, die leicht löslichen und meist unkrystallinischen Salze bildende β-Sulfonsäure ist dagegen die Paraverbindung.

Propylbenzol-o-sulfonsäure:



$+ H_2O.$

Die Säure ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und wird beim Eindunsten dieser Lösungen als eine farblose, krystallinische Masse erhalten, die an feuchter Luft sofort zerfliesst, in Aether, Chloroform etc. unlöslich ist. Krystallisirt erhält man sie in Form von Nadeln oder kleinen Säulen aus verdünnter Schwefelsäure. Diese Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,66	5.46 %

[1]) Welzel: Inaug.-Dissertat. p. 19 ff.

Von den Salzen sei hier vorläufig nur erwähnt das

Nickelsalz: $(C_9H_{11}.SO_3)_2.Ni+H_2O$:

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	13,61	13,34 %
Ni	12,87	12,77 „ (entw. Salz).

Das Sulfonchlorid ist ein in Aether, Chloroform oder in Alkohol leicht lösliches Oel, das bis jetzt nicht fest erhalten wurde.

Das Propylbenzol-o-sulfamid: $C_3H_7.C_6H_4.SO_2NH_2$ (1. 2.), aus dem Chlorid durch Zersetzen mit Ammoniak dargestellt, ist in kaltem Wasser kaum, in kochendem schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung in farblosen Nadeln. Aus Alkohol, Aether, Chloroform etc. erhält man das Amid bei langsamem Krystallisiren in dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen, die sich zu festen, papierähnlichen Massen zusammenpressen. Der Schmelzpunkt beider Krystallformen ist 104,5°—105° (uncorr.)

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,02	7,17 %.

In Uebereinstimmung mit den früheren Angaben von R. Meyer ergaben auch unsere ziemlich zahlreich ausgeführten Versuche, dass aus dieser Sulfonsäure des Propylbenzols durch Oxydation mit übermangansaurem Kali keine andere organische Säure erhalten werden kann, sondern dass stets, sowohl in der Wärme, wie in der Kälte, und auch in ganz verdünnter Lösung die Oxydation — soweit eben der Sauerstoff des Permanganates reicht — eine vollständige zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure ist. Um diese letztere Thatsache direct und einwandsfrei zu beweisen, sind wir in einer grösseren Versuchsreihe von einer bestimmten Menge (10 Grm.) des reinen Baryumsalzes ausgegangen, haben dieses zuerst mit der ein Atom Sauerstoff repräsentirenden Menge Kaliumpermanganat oxydirt und aus der Oxydationsflüssigkeit sodann die unverändert gebliebene Säure als Kalisalz wiedergewonnen. Dieses wurde darauf von Neuem der gleichen Oxydation mit einem Atom Sauerstoff unterworfen und dieser Vorgang mit der immer wiedergewonnenen Säure im Ganzen sechs Mal wiederholt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Kalisalz nach jedem Versuch wieder im reinsten Zustand erhalten und bei jeder Oxydation wurde die Bildung von Kohlensäure und von Schwefelsäure nachgewiesen. Zuletzt wurde das Baryumsalz dargestellt und mit diesem eine quantitative Bestimmung derjenigen Quantität Kohlensäure ausgeführt, welche bei der Oxydation mit der ein Atom Sauerstoff liefernden Menge Permanganat gebildet wird.

0,521 Grm. Baryumsalz lieferten 0,0321 Grm. CO_2 = 0,0087 Grm. C. Nun bedarf 1 Mol. des sulfonsauren Salzes zu seiner vollständigen

Verbrennung 24 Atome Sauerstoff; folglich muss 1 Atom Sauerstoff genau den 24 Thl. des Salzes — das ist 0,0217 Grm. — verbrennen. Die, wie oben angegeben, erhaltene Menge: 0,0321 Grm. CO_2 entspricht aber 0,0215 Grm. Baryumsalz. — Die Analyse stimmt also vortrefflich.

Zu dem exacten Nachweis der Orthostellung für die Sulfongruppe hat uns die Bromreaction gedient. Brom wirkt auf die wässrige Lösung der α-Sulfonsäure glatt und leicht in der normalen Weise ein, indem ein Theil der Säure seinen Sulfonrest gegen Brom austauscht, der andere Theil dagegen Wasserstoff durch Brom substituiren lässt; und zwar scheint es im Wesentlichen ohne Belang zu sein, bei welcher Temperatur und in welcher Concentration man die Reaction verlaufen lässt.

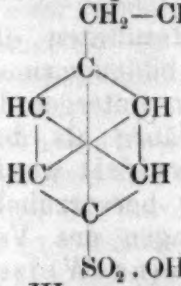
Nach beendigter Einwirkung wird die Reactionsmasse mit Wasserdampf destillirt: Man erhält dabei mit den Wasserdämpfen übergehend ein gelbes Oel, welches bei der fractionirten Destillation gegen 222° (uncorr.) siedet. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,1) im geschlossenen Rohr bei 200° wird dieses Oel glatt und mit guter Ausbeute in o-Brombenzoësäure übergeführt, welche sofort rein, durch ihren Schmelzp. 147°, wie durch ihre übrigen Eigenschaften mit aller Sicherheit bestimmt wurde. Danach erweist sich das erhaltene Oel als

o-Brompropylbenzol. — Da kein Grund vorliegt, anzunehmen, dass beim Austausch des Sulfonrestes gegen Brom bei dieser Reaction das letztere nicht direct an die Stelle der ersteren getreten ist; da vielmehr für eine ganze Reihe von ähnlichen Fällen sicher festgestellt ist, dass dieser Austausch in wässriger Lösung ohne Stellungswechsel erfolgt, so ist damit für unsere α-Sulfonsäure die Orthostellung der Sulfongruppe nachgewiesen.

Die nach dem Abdestilliren des o-Brompropylbenzols mit Wasserdampf im Destillationsgefäss zurückbleibende wässrige Lösung enthält neben Schwefelsäure und Bromwasserstoff noch reichliche Mengen organischer Substanz, die sich durch Ueberführung in Barytsalz leicht als aus zwei isomeren Brompropylbenzolsulfonsäuren bestehend erkennen lässt. — Indem wir uns die genaueren Angaben über diese gebromten Säuren für eine andere Mittheilung vorbehalten, beschränken wir uns hier auf die Angabe, dass wir das in schönen glänzenden Blättchen krystallisirende Gemenge der beiden Baryumsalze, ohne sie zu trennen, mit Schwefelsäure und überhitztem Wasserdampf zerlegt und dabei ein Gemisch von p-Brompropylbenzol und o-Brompropylbenzol erhalten haben, welches wir durch Oxydation mit Salpetersäure in die entsprechenden Brombenzoësäuren überführen und durch Feststellung deren Eigenschaften auf das sicherste constatiren konnten.

— In vorwiegender Menge ist danach die Bromirung der Propylbenzolsulfonsäure in p-Stellung, in untergeordneter Menge in o-Stellung zum Propylrest erfolgt; und auch in diesem Nachweis ist ein weiterer Beleg für die o-Stellung der Sulfongruppe zum Propylrest geliefert.

Propylbenzol-p-Sulfonsäure:



Diese Säure ist in Wasser und Weingeist noch leichter löslich, als die orthoisomere, und die aus verdünnter Schwefelsäure erhaltenen, nadelförmigen Krystalle ziehen mit Begierde Feuchtigkeit an und zerfliessen.

Alle Salze sind leichter löslich, als die entsprechenden Derivate der o-Sulfonsäure und werden, auch das Bleisalz und Nickelsalz, erst durch Eindampfen der Lösungen zur Trockne in fester, aber sämmtlich nicht in deutlich krystallinischer Form erhalten.

Das Propylbenzol-p-sulfamid, aus dem ein Oel bildenden Sulfonchlorid in der gewöhnlichen Weise dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden, platten Nadeln oder Blättchen, die in Aether, Chloroform und Alkohol leicht und auch in heissem Wasser löslich sind und bei 109°—110° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden:
N	7,0	7,25 %

Durch Einwirkung von Brom wird auch diese Sulfonsäure in wässriger Lösung leicht und glatt in normaler Weise umgesetzt. Man erhält bei der Destillation der Reactionsflüssigkeit mit Wasserdampf ein bei 220° (uncorr.) siedendes Oel, das in der Kälte erstarrt und das sich als reines p-Brompropylbenzol zu erkennen giebt, da es durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure glatt in p-Brombenzoësäure vom Schmelzp. 251° (uncorr.) übergeführt wird. — Ausser diesem p-Brompropylbenzol liefert die Bromirung noch eine bromirte Sulfonsäure, deren einheitliches Baryumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist und erst durch vollständiges Eindampfen der wässrigen Lösung in fester Form als kaum krystallinischer Rückstand erhalten wird. — Diese Säure erwies sich bei der weiteren Untersuchung als die

o-Brompropylbenzol-p-sulfonsäure:

$$C_3H_7^{1}.C_6H_3^{2}Br.SO_3^{4}H,$$

denn bei der Zerlegung mit überhitztem Wasserdampf lieferte sie ein einheitliches Brompropylbenzol, welches durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure reine o-Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 147° (uncorr.) ergab.

Kann nach diesen Resultaten die Natur dieser, die leichter löslichen Salze bildenden und besonders in höherer Temperatur, aber stets in untergeordneter Menge nur beim Sulfoniren entstehenden Säure als der p-Sulfonsäure des Propylbenzols nicht bezweifelt werden, so ist es weiter als von besonderem Interesse hervorzuheben, dass es uns trotz verschiedener Wiederholungen des Versuches unter abgeänderten Bedingungen auf keine Weise gelungen ist, die Oxydation dieser Säure durch Kaliumpermanganat zu der entsprechenden Oxyisopropyl-p-sulfonsäure zu bewirken. — Allerdings lässt sich diese p-Sulfonsäure, im Gegensatz zu ihrer o-Isomeren, zu einer anderen organischen Sulfonsäure, ohne Abscheidung von Schwefelsäure, oxydiren; aber dieses Oxydationsprodukt ist nach unseren bisherigen Erfahrungen immer p-Sulfobenzoësäure, und in einer Reihe von Bestimmungen haben wir nachgewiesen, dass bei Anwendung verschiedener, aber beschränkter Mengen des Oxydationsmittels die Menge der sich bildenden Kohlensäure stets der Entstehung dieses Oxydationsproduktes entspricht und ein entsprechender Theil der Propylbenzol-p-sulfonsäure unverändert bleibt.

Trotzdem sollen damit diese Untersuchungen durchaus nicht als abgeschlossen betrachtet werden; der Unterschied, welchen, wie oben gezeigt, das Normalpropylbenzol gegenüber dem Cumol beim Sulfoniren documentirt, und wie ihn die analogen Derivate dieser beiden isomeren Kohlenwasserstoffe in einer ganzen Anzahl anderer Reactionen entwickeln, scheint mir von genügender Bedeutung und Wichtigkeit zu sein, um den Gegenstand weiter zu verfolgen.

Freiburg, Neujahr 1890.

LIII. Ueber p-Oxychinolin-Sulfonsäure;

von

Ad. Claus und M. Posselt.

Im letzten (November-) Heft der Wiener chem. Monatshefte, das vor einigen Tagen im Buchhandel ausgegeben ist,

kündigen Lippmann und Fleissner[1]) die Absicht, Sulfonderivate des p-Oxychinolins darzustellen, an. Es veranlasst uns dies, schon heute dem neulichen vorläufigen Hinweis[2]) eine kurze Mittheilung der schon vor länger als Jahresfrist von uns unternommenen Untersuchung über den gleichen Gegenstand folgen zu lassen. —

Das p-Oxychinolin wird von rauchender Schwefelsäure leicht sulfonirt, und zwar bildet sich die nämliche eine Monosulfonsäure, einerlei, ob man die Einwirkung der Schwefelsäure unter Eisabkühlung oder bei Wasserbadtemperatur verlaufen lässt.

Die p-Oxychinolin-Sulfonsäure scheidet sich beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser in Form eines gelben Niederschlages aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter löst sie sich in Alkohol, in verdünnter Salzsäure und Essigsäure; unlöslich ist sie in Aether, Chloroform, Benzol etc. Sie krystallisirt aus Wasser und Weingeist in gelben Nadeln, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Dieses geben sie bei 120° vollkommen ab, und die trockne Substanz fängt beim Erhitzen auf höhere Temperatur bei 270° an sich zu zersetzen. — Die Säure bildet mit Diazoverbindungen nicht Farbstoffe.

	Ber. f. $C_9H_5(OH)N.SO_3H + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,8	4,09 %

	Ber. f. $C_9H_5(OH)N.SO_3H$:	Gefunden:
C	48,0	48,28 %
H	3,1	3,29 „
N	6,2	6,19 „
S	14,2	14,13 „

Auch diese p-Oxychinolin-Sulfonsäure bildet mit den Alkalien zwei Reihen von Salzen: basische, in denen in beide Hydroxylgruppen Metall für Wasserstoff eingetreten ist, und neutrale Salze. Zur Darstellung der ersteren müssen die Alkalihydrate angewendet werden; die kohlensauren Salze neutralisiren nur die Sulfongruppe und bilden also die neutralen Salze.

Das neutrale Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in sehr kleinen Nädelchen von der Formel: $C_9H_5(OH)N.SO_3Na + H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,79	6,83 %

Das neutrale Kaliumsalz bildet seidenglänzende, feine Nadeln, die ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich sind. Sie entsprechen der Formel: $C_9H_5(OH)N.SO_3K + H_2O$.

---

[1]) Wien. Monatsh. 10, 804. [2]) Dies. Journ. [2] 41, 41.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,4	6,31 %.

Durch Einwirkung von Brom kann je nach den Umständen entweder nur die Einführung eines Bromatomes für Wasserstoff erreicht, und so also die Bildung einer neuen Brom-p-oxychinolin-sulfonsäure bewirkt werden; oder es können gleichzeitig zwei Bromatome, und zwar das eine für Wasserstoff, das andere für die Sulfongruppe, eingeführt werden, so dass in diesem Fall ein neues Dibrom-p-oxychinolin erhalten wird.

Die erstere Reaction geht glatt vor sich, wenn man ein Mol. Brom, in Eisessig gelöst, in die kühl gehaltene wässrige Lösung der Säure tropfenweise unter Umschütteln zugiesst. Nach einigen Stunden Stehen ist dann die neue Bromoxysulfonsäure in Nädelchen auskrystallisirt.

Zur Ausführung der zweiten Reaction wird das Brom (2 Mol.) direct in die wässrige Lösung der Säure (1 Mol.) ohne abzukühlen unter Umschütteln zugetropft. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines braunen Niederschlages, dessen Menge bei weiterer Zugabe von Brom zunimmt; zugleich zeigt die wässrige Lösung starke Schwefelsäurereaction. — Durch Umkrystallisiren der braunen Ausscheidung aus Alkohol erhält man feine, gelbe Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich sind. Ebenso werden sie von wässriger Alkalilösung leicht aufgenommen und aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder gefällt. — Die vorläufige Brombestimmung bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung als eines Dibromoxychinolins:

	Ber. f. $C_9H_4 . Br_2(OH)N$:	Gefunden:
Br	52,8	52,41 %.

In der grossen Reihe von Untersuchungen über die Substitutionsvorgänge bei substituirten Chinolinen, die den Einen von uns schon seit längerer Zeit beschäftigen, war es natürlich von besonderem Interesse, für die oben beschriebene Sulfonsäure des p-Oxychinolins die Stellung der eingetretenen Sulfongruppe zu bestimmen, da hierfür der orientirende Einfluss des Chinolinstickstoffatoms einerseits, und der der paraständigen Hydroxylgruppe andererseits im Gegensatz zu einander stehen.

Ich habe die, für diesen Stellungsnachweis einen wohl ebenso einfachen, wie sichern Weg versprechende Reaction mit Phosphorbromid bereits in Angriff genommen, und hoffe schon in einiger Zeit hierüber, sowie über die Untersuchung der oben beschriebenen neuen Bromderivate der p-Oxychinolin-Sulfonsäure eingehendere Mittheilung machen zu können.

Freiburg i. B. 26. December 1889.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von A. Weddige.

I. Ueber Alkyl-o-phenylendiamine und daraus hervorgehende Verbindungen;

von

Albert Hempel.

Im Jahre 1886 wurde von A. Weddige und Finger[1]) durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf salzsaures o-Amidobenzamid ein Körper dargestellt, für welchen sie die Constitution $C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ N=N\end{cases}$ annahmen.

Diese von Finger unter dem Namen Benzazimid[2]) ausführlich beschriebene Verbindung steht zu dem bis jetzt unbekannten β-Phentriazin[3]) $C_6H\begin{cases}CH-N\\ N=N\end{cases}$ in nächster Beziehung.

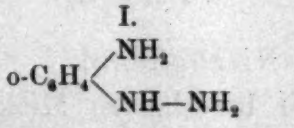
Die Theorie lässt einen, diesem Triazin isomeren Körper voraussehen, welcher als α-Phentriazin $C_6H_4\begin{cases}N=CH\\ N=N\end{cases}$ zu betrachten sein würde.

Ich hatte mir die Aufgabe gestellt, einen solchen Körper, resp. Abkömmlinge desselben darzustellen.

Als Ausgangsmaterial kamen die noch unbekannten o-Amidophenylhydrazine oder Derivate derselben in Betracht. Selbige sollten in Säureabkömmlinge übergeführt, und diese durch Wasserabspaltung in Körper von obigem Typus umgewandelt werden.

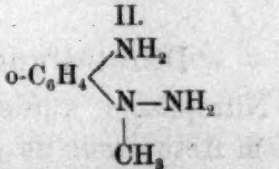
Folgende Formeln mögen den Gedankengang veranschaulichen:

I.



o-Amidophenylhydrazin.

II.

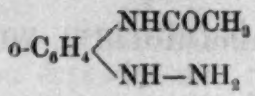


Methyl-o-amidophenylhydrazin

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 262.

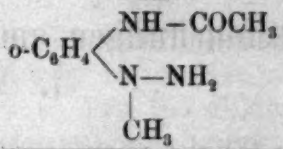
[2]) Das. **37**, 431. [3]) Vergl. Widman, das. **38**, 192.

I.



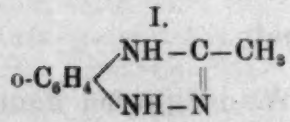
Acet-o-amidophenylhydrazin.

II.



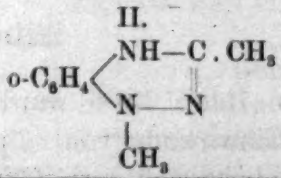
Acetmethyl-o-amidophenylhydrazin.

I.



Dihydro-α-Phenmethyltriazin.

II.

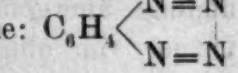


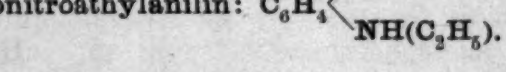
Monohydro-α-phen-dimethyltriazin.

Zuerst wurde der unter II angegebene Weg eingeschlagen, da es leicht erschien, von Alkyl-o-nitroanilinen ausgehend zu substituirten o-Amidophenylhydrazinen zu gelangen.

Der andere Weg sollte später betreten werden; es wurde jedoch darauf verzichtet, weil Bischler[1]) mittlerweile o-Amidophenylhydrazin dargestellt und sich dessen nähere Untersuchung vorbehalten hat.

Wie aus dem experimentellen Theile der Arbeit hervorgeht, ist es gelungen, Alkyl-o-amidophenylhydrazine, resp. deren Säurederivate in Körper vom Typus des α-Phentriazins umzuwandeln.

Ausserdem ist es mir möglich gewesen, eine Verbindung darzustellen, welche der bis jetzt unbekannten Körperclasse der Phentetrazine:  angehört.

Orthonitroäthylanilin:  .

Darstellung aus o-Nitrophenol.

o-Nitrophenol wurde mit der berechneten Menge alkoholischem Aethylamin im geschlossenen Rohre auf 170°—180° erhitzt; innerhalb 10—12 Stunden erfolgte die Umsetzung im Sinne der Gleichung:

[1]) Ber. 22, 240.

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\OH\end{cases} + NH_2(C_2H_5) = H_2O + C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH(C_2H_5).\end{cases}$$

Da die Ausbeute weit hinter der berechneten Menge zurückblieb, wurden statt des freien o-Nitrophenols die Aether desselben der Einwirkung des alkoholischen Aethylamins unterworfen, wobei sich der Aethylenäther als günstigstes Ausgangsmaterial erwies.

Darstellung aus Aethylen-o-Nitrophenoläther.

Beide Substanzen setzen sich im geschlossenen Rohre bei einer Temperatur von 140° vollständig um; die Ausbeute beträgt 95%—98%. Zur Reinigung des Produktes wurde das überschüssige Aethylamin auf dem Wasserbade vertrieben und der rothe, ölige Rückstand mit Wasser destillirt. Aus dem wässrigen Destillate schied sich alsbald ein rothes Oel aus, welches in Aether aufgenommen wurde und nach dem Verdampfen desselben als ein orangerothes, öliges Liquidum hinterblieb. Dieses wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, filtrirt, mit Wasser ausgefällt und einer nochmaligen Aetherextraction unterworfen.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde mittelst Chlorcalcium getrocknet und analysirt. Die Analyse ergab die vollständige Reinheit desselben:

0,1820 Grm. gaben 25,9 Ccm. = 16,74 % N bei 11° und 749 Mm. Barometerstand.

0,2105 Grm. gaben 0,44488 Grm. CO_2 = 57,64 % C und 0,1178379 Grm. H_2O = 6,22 % H.

	Berechnet auf $C_8H_{10}N_2O_3$:	Gefunden:
C	57,83	57,64 %
H	6,02	6,12 „
N	16,85	16,74 „

Orthonitroäthylanilin ist ein rothes Oel, welches im Kältegemisch nicht erstarrt. Es wird von concentrirten Säuren gelöst und bei Zugabe von Wasser wieder unverändert abgeschieden.

In kaltem Wasser ist es unlöslich, von warmem Wasser wird es in kleinen Mengen aufgenommen. Auf Platinblech verbrennt es mit stark russender, leuchtender Flamme. Bei

der Destillation zersetzt es sich bereits bei 95° unter Entwicklung stechend riechender, gelblicher Dämpfe. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch bei der Destillation unter vermindertem Drucke.

Orthonitromethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH(CH_3).\end{cases}$

Dasselbe wurde analog der Aethylverbindung dargestellt und auf dieselbe Weise gereinigt. Man erhielt es zunächst als ein rothes Oel, welches im Kältegemische zu rothen, bei 26°—28° schmelzenden Nadeln erstarrt. Durch seine Löslichkeit in viel kaltem Wasser unterscheidet es sich von dem Aethylderiyate.

0,1543 Grm. lieferten 23,7 Ccm. = 18,26 % N bei 11° und 755 Mm. Barometerstand.

	Berechnet auf $C_7H_8N_2O_2$:	Gefunden:
N	18,42	18,26 %.

Derivate des Orthophenylendiamins.

Aethyl-o-phenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH(C_2H_5).\end{cases}$

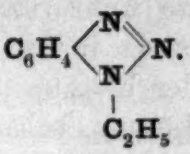
o-Nitroäthylanilin wurde in salzsaurer Lösung mit Zinn reducirt, und das Reductionsgemisch in der üblichen Weise auf die freie Base verarbeitet. Aus Aether hinterblieb dieselbe als kirschrothes, stark riechendes, öliges Produkt, welches bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 248° und 249° als ein farbloses Oel übergeht.

Gegen Luft und Licht zeigt es sich sehr unbeständig; daher wurde es nach der Destillation sofort in ein Röhrchen eingeschmolzen und analysirt.

0,1349 Grm. Substanz gaben bei 13° und 757 Mm. Barometerstand 23,6 Ccm. = 20,65 % N.

	Berechnet auf $C_8H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	20,59	20,65 %.

Aethyl-o-phenylendiamin bildet mit verdünnten Säuren Salze; das Chlor-Platinsalz ist ein braunrother, krystallinischer Körper.

Aethylazimidobenzol: 

Nach den Versuchen von Boesneck[1]), Nölting und Abt[2]) wird das o-Toluylendiamin, auch dann, wenn ein Wasserstoffatom durch ein Säureradical oder Alkyl ersetzt ist, in ein Azimid umgewandelt. Das Aethyl-o-phenylendiamin zeigt ein durchaus analoges Verhalten.

10 Grm. desselben wurden in stark verdünnter schwefelsaurer Lösung unter guter Kühlung mit der nöthigen Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen versetzt. Die nebenbei auftretenden harzigen Zersetzungsprodukte wurden durch Filtriren entfernt. Aus dem Filtrate wurde durch Aetherextraction ein gelbes Oel erhalten, dessen Siedepunkt bei 280°—281° gefunden wurde. Durch die Analyse erwies sich dasselbe als reines Aethylazimidobenzol.

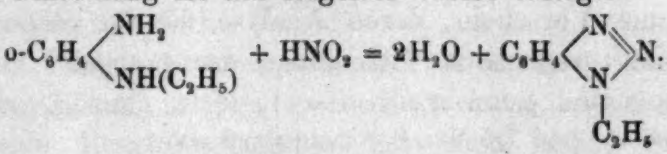
0,273 Grm. gaben 65,7 Ccm. = 28,45 % N.

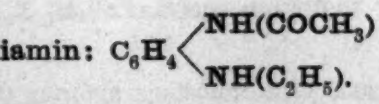
	Berechnet auf $C_8H_9N_3$:	Gefunden:
N	28,75	28,45 %.

Aethylazimidobenzol ist ein bei 280°—281° constant siedendes, stark riechendes, gelbes Oel, welches von concentrirten und von warmen verdünnten Säuren aufgenommen wird. Alkalien scheiden es aus den Lösungen unverändert aus.

Die gleichen Versuche, welche mit Aethyl-o-phenylendiamin und gasförmiger salpetriger Säure angestellt wurden, führten zu demselben Aethylazimidobenzol.

Die Umsetzung ist auf folgende Weise erfolgt:



Acetäthyl-o-phenylendiamin: 

Durch unmittelbare Einwirkung von Säureanhydriden, -Chloriden etc. auf o-Diamidoverbindungen entstehen Anhydrokörper.

---

[1]) Ber. 19, 1758. [2]) Das. 20, 2999.

Um diese Anhydridbildung zu vermeiden, wurde Aethyl-o-phenylendiamin in viel absolutem Aether gelöst und vorsichtig mit der berechneten Menge Acetanhydrid, ebenfalls in ätherischer Lösung, behandelt. Die sich sofort ausscheidende, schneeweisse, bei 104° schmelzende, krystallinische Masse erwies sich als das gewünschte Acetylderivat.

0,1540 Grm. gaben 0,379907 Grm. CO_2 = 67,28 % C und 0,1114344 Grm. H_2O = 8,04 % H.

0,3039 Grm. Substanz lieferten 41,3 Ccm. = 15,9 % N.

	Berechnet auf $C_{10}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	67,42	67,28 %
H	7,87	8,04 „
N	15,73	15,90 „.

Der schneeweisse Körper wird an der Luft schnell braunroth gefärbt; in Aether, Benzol, Alkalien und kaltem Wasser ist er sehr schwer löslich, von Alkohol und verdünnten Säuren wird er leicht aufgenommen.

Aethenyläthyl-o-phenylendiamin: $C_6H_4\begin{cases} N=C.CH_3 \\ N(C_2H_5). \end{cases}$

Diese Anhydroverbindung wurde auf verschiedene Weise erhalten.

a) Darstellung aus Aethyl-o-phenylendiamin und Acetanhydrid.

Die Aethyl-o-phenylendiaminbase wurde direct mit Acetanhydrid versetzt; aus der braunrothen, öligen Flüssigkeit kamen nach kurzer Zeit farblose, bei 179°—180° schmelzende Krystalle zum Vorschein, deren Analyse die für obigen Körper berechnete procentische Zusammensetzung ergab.

0,1345 Grm. gaben 20,2 Ccm. = 17,38 % N. Das Stickstoffvolumen wurde bei 16° und 755 Mm. Barometerstand notirt.

	Berechnet auf $C_{10}H_{12}N_2$:	Gefunden:
N	17,5	17,38 %.

0,2053 Grm. Substanz lieferten 0,56337 Grm. CO_2 = 74,84 % C und 0,13488 Grm. H_2O = 7,3 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,00	74,84 %
H	7,5	7,30 „
N	17,5	17,38 „.

b) Darstellung aus Aethyl-o-phenylendiamin und Acetylchlorid.

Beide Substanzen setzen sich in ätherischer Lösung unter schwacher Erwärmung um. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das salzsaure Diaminsalz durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser entfernt, worauf die nämliche Anhydroverbindung vom Schmelzp. 179°—180° zurückblieb.

c) Darstellung aus o-Nitro-acet-äthylanilin.

Dieses durch Einwirkung von Acetylchlorid auf o-Nitroäthylanilin entstehende Acetylderivat geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure direct in Aethenyläthyl-o-phenylendiamin über.

Dieser auf verschiedene Weise erhaltene Anhydrokörper krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 179°—180° schmelzenden, rhombischen Tafeln. Von Aether, verdünnten Säuren und warmem Wasser wird er in reichlichen Mengen aufgenommen, von Benzol, Chloroform und Petroläther dagegen nicht. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen, im Wasser leicht löslichen Nadeln.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Acet-äthyl-o-phenylendiamin.

In der Hoffnung, zu einem Nitrosoderivate des Acetäthyl-o-phenylendiamins zu gelangen, wurde dasselbe der Einwirkung von salpetriger Säure ausgesetzt, allerdings erfolglos.

In saurer Lösung wird das Acetäthyl-o-phenylendiamin auf Zugabe von Natriumnitrit nicht verändert; die salpetrige Säure entweicht sofort.

Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die ätherische Lösung erfolgt zwar Einwirkung, aber aus dem schmierigen Reactionsprodukte lässt sich nichts Greifbares erhalten. Es musste daher auf andere Weise versucht werden, Nitrosokörper darzustellen.

o-Nitro-nitrosoäthylanilin: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N(C_2H_5)NO.\end{cases}$

o-Nitroäthylanilin wurde in concentrirter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt; es schied sich ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, welches bei starker Kühlung zu einer gelb-

rothen, krystallinischen Masse erstarrte. Letztere wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dadurch in langen, bei 30° schmelzelnden, gelben Nadeln abgeschieden.

Die Analyse ergab die Reinheit des Nitrosoderivates.

0,1460 Grm. gaben 27,00 Ccm. = 21,25 % N bei 16° und 749 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_8H_9N_3O_3$:	Gefunden:
N	21,53	21,25 %.

Löst man diesen Nitrosokörper in Eisessig, so scheiden sich nach Zusatz von wenig Wasser dieselben langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 30° ab. Concentrirte Säuren und Wasser vermögen fast nichts von dieser Verbindung aufzunehmen. Es ist bemerkenswerth, dass an dieser Nitrosoverbindung die bekannte Nitrosoreaction nicht wahrgenommen werden konnte.

Behandelt man o-Nitroäthylanilin in ätherischer Lösung mit gasförmiger salpetriger Säure, so wird nicht das obige Nitrosoderivat, sondern das bei 113°—114° schmelzende Dinitroäthylanilin 1:2:4 gebildet.[1])

o-Nitronitrosomethylanilin: $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N(CH_3)NO.\end{cases}$

Dieses der vorhergehenden Aethylverbindung entsprechende Methylderivat wurde auf analoge Weise dargestellt und zunächst ebenfalls als rothes Oel erhalten, welches im Kältegemisch zu schwachgelb gefärbten, bei 36° schmelzenden Nadeln erstarrte.

0,2050 Grm. gaben 41,4 Ccm. = 23,1 % N bei 18° und 755 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$:	Gefunden:
N	23,2	23,1 %.

Umwandlung der Alkyl-o-nitronitrosoaniline in Alkyl-o-amidophenylhydrazine.

a) Reduction in saurer Lösung.

Eine Reihe von Reductionsversuchen zeigte, dass die Alkyl-o-nitronitrosoverbindungen sauren Reductionsmitteln gegenüber sehr unbeständig sind und daher auf diese Weise nicht in Hydrazine übergeführt werden können. Als Reductionsmittel

[1]) Ber. 2, 104 u. 18, 1997.

wurden angewandt: Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, Zinkstaub in essigsaurer und alkoholischer Lösung; es fand dabei stets Abspaltung der Nitrosogruppe und Ueberführung in Alkyl-o-phenylendiamine statt.

b) Reduction in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff.

10 Grm. o-Nitronitrosoäthylanilin wurden in 300 Ccm. absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem concentrirten Ammoniak versetzt. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff schieden sich aus der hellgelben Lösung nach häufigem Umschütteln neben Schwefel glänzende Blättchen aus, welche abfiltrirt und durch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff vollständig farblos erhalten wurden.

Diese Substanz erwies sich als schwefelhaltig.

0,2050 Grm. gaben 27,4 Ccm. = 15,7 % N bei 15° und 762 Mm. Barometerstand.

Einige Gramm dieser Verbindung wurden in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid behandelt; dabei schieden sich hellgelbe Krystalle des Platindoppelsalzes aus.

0,7500 Grm. des Salzes gaben 0,260475 Grm. = 34,7 % Pt.

Da die Bildung des schwefelhaltigen Körpers durch häufiges Umschütteln des Reactionsgemisches bei Zutritt von Luft begünstigt, bei vollständigem Luftabschluss dagegen ganz verhindert wird, so glaube ich zu der Annahme berechtigt zu sein, der ausgeschiedene Schwefel habe sich oxydirt und mit dem reducirten o-Nitronitrosokörper ein Salz gebildet.

Der durch die Analyse ermittelte Stickstoffgehalt lässt auf ein unterschwefligsaures Salz folgender Zusammensetzung schliessen:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\N(C_2H_5)NH_2\end{matrix}\right)H_2S_2O_3.$$

	Berechnet für $C_8H_{15}N_3S_2O_3$:	Gefunden:
N	15,85	15,7 %.

Dieser farblose, krystallinische, stark nach Knoblauch riechende Körper zeichnet sich durch ungemein leichte Löslichkeit in Wasser aus. Das aus ihm gewonnene Platindoppelsalz erweist sich durch seinen Platingehalt als identisch mit dem aus dem salzsauren o-Amidophenyläthylhydrazin dargestellten

(s. unten); es ergiebt sich hieraus die Richtigkeit obiger Formel. Da vermuthlich nicht alles Hydrazin in das unterschwefligsaure Salz verwandelt worden war, so wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand von concentrirter Salzsäure aufgenommen und filtrirt. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich beim Uebersättigen mit Aetznatron ein rothes Oel aus; es ist dieses nach dem Ergebniss der weiteren Versuche die Hydrazinbase.

c) Reduction in alkoholischer Lösung mittelst Schwefelammonium.

Der Nitrosokörper wurde in der zwanzigfachen Menge absolutem Alkohol gelöst und in kleinen Portionen mit Schwefelammonium versetzt, so lange noch Ausscheidung von Schwefel erfolgte. Das Reactionsgemisch, welches sich in einem geschlossenen Gefässe befinden muss, wurde unter häufigem Umschütteln 10–12 Stunden lang sich selbst überlassen, darauf auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Die filtrirte, salzsaure Lösung wurde mit Aetzalkali übersättigt, worauf sich dasselbe Hydrazinderivat als rothes Oel ausschied.

o-Amidophenyläthylhydrazin: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)NH_2\end{cases}$.

Dasselbe wurde aus dem o-Nitronitrosoäthylanilin mittelst des oben beschriebenen Reductionsverfahrens zunächst als rothes Oel erhalten, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Aus dem mit Aether ausgeschüttelten Destillate hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbrothes Oel; Luft und Licht bewirken eine schnelle Schwärzung und Verharzung desselben. Um genau stimmende Analysen zu erhalten, wurde daher die durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Substanz nach dem Trocknen über Chlorcalcium sofort in Röhrchen eingeschlossen.

0,0618 Grm. gaben 14,1 Ccm. = 27,2% N bei 12° und 759 Mm. Barometerstand.

0,2305 Grm. Substanz gaben bei 13° und 760 Mm. Barometerstand 58,3 Ccm. = 27,36% N.

0,2072 Grm. gaben 0,47597 Grm. CO_2 = 62,65% C und 0,14731 Grm. H_2O = 7,9% H.

0,3359 Grm. Substanz gaben 0,7770 Grm. CO_2 = 63,09% C und 0,2539 Grm. H_2O = 8,4% H.

	Berechnet für $C_8H_{13}N_3$:	Gefunden:
C	63,57	63,09 %
H	8,6	8,4 „
N	27,8	27,36 „ .

o-Amidophenyläthylhydrazin ist ein gelbrothes, stark nach Nicotin riechendes, leicht verharzendes Oel, welches von Aether, Alkohol und verdünnten Säuren leicht gelöst wird. Bei der Destillation findet oberhalb 100° Zersetzung statt, wobei gelbe, die Augen heftig reizende Dämpfe entstehen.

Die Hydrazine besitzen die Fähigkeit, sich bei Gegenwart leicht reducirbarer Agentien zu oxydiren; bei den mit o-Amidophenyläthylhydrazin und Quecksilberoxyd, resp. Eisenchlorid ausgeführten Versuchen konnte jedoch nichts von einer Oxydation des Hydrazins wahrgenommen werden. Anders ist das Verhalten der Hydrazinbase gegen Schwefelsäure. Uebergiesst man dieselbe mit Schwefelsäure, so erfolgt unter Entwicklung von schwefliger Säure vollständige Zersetzung. Dieselbe Zersetzung tritt ein beim Aufbewahren der Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure.

Salzsaures Salz: $C_6H_4\begin{cases}NH_2 . HCl\\N(C_2H_5)NH_2 . HCl.\end{cases}$

Das salzsaure Salz des o-Amidophenyläthylhydrazins krystallisirt in braunrothen, rhombischen Tafeln. Es giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz

$$\left[o\text{-}C_6H_4\begin{matrix}NH_2 . HCl\\N(C_2H_5) . NH_2 . HCl\end{matrix}\right]PtCl_4,$$

welches mit dem oben beschriebenen identisch ist.

0,5210 Grm. des Salzes gaben 0,181608 Grm. = 34,8% Pt.

	Berechnet auf $C_8H_{15}N_3PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	34,99	34,8 % .

Methyll-o-amidophenylhydrazin: $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)NH_2\end{cases}$.

Dasselbe wurde analog der Aethylverbindung dargestellt und gereinigt. Es ist ebenfalls ein röthliches Oel, welches in seinen Eigenschaften mit dem homologen Derivate fast übereinstimmt.

0,2880 Grm. gaben bei 12° und 755 Mm. Barometerstand 73,8 Ccm. = 30,22% N.

0,1238 Grm. gaben 0,2746 Grm. CO_2 = 60,5% C und 0,08802 Grm. H_2O = 7,9% H.

0,1759 Grm. gaben 0,3929 Grm. CO_2 = 60,92% C und 0,12438 Grm. H_2O = 7,8% H.

	Berechnet für $C_7H_{11}N_3$:	Gefunden:
C	61,31	60,92 %
H	8,02	7,8 „
N	30,65	30,22 „ .

Acetylverbindungen der Alkyl-o-amidophenylhydrazine.

Acet-o-amidophenyläthylhydrazin: $C_6H_4\begin{cases}NH.COCH_3\\N(C_2H_5)NH_2\end{cases}$.

Die ätherische Lösung des Aethyl-o-amidophenylhydrazins wurde mit der berechneten, ebenfalls in Aether gelösten Menge Acetylchlorid vorsichtig versetzt; das salzsaure Salz der Hydrazinbase schied sich momentan als rothbrauner Körper aus. Aus der filtrirten gelben ätherischen Lösung kamen nach einiger Zeit gelbliche Krystalle zum Vorschein, welche durch wiederholtes Auswaschen mit Petroläther von den Beimengungen befreit und im Exsiccator getrocknet wurden.

Die Analyse ergab die für obiges Aethylderivat berechnete Zusammensetzung:

0,4259 Grm. gaben 78,4 Ccm. = 21,42% N bei 16° und 753 Mm. Barometerstand.

0,2022 Grm. gaben 0,457517 Grm. CO_2 = 61,71% C und 0,13466 Grm. H_2O = 7,4% H.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
C	62,17	61,71 %
H	7,77	7,40 „
N	21,77	21,42 „ .

Acet-o-amidophenyläthylhydrazin krystallisirt aus absolutem Aether in gelben, bei 89°—91° schmelzenden Nadeln, welche

an der Luft zerfliessen. Von Alkohol, verdünntem Aether und Säuren wird der Körper leicht gelöst.

Es mag hier noch ausdrücklich auf die ungemein leichte Zersetzbarkeit des Acetylderivates aufmerksam gemacht werden, welche seine Reinigung sehr erschwert. Es ist sehr vortheilhaft, die das Acetylhydrazin enthaltende ätherische Lösung bis nach erfolgter Krystallisation in dem Exsiccator zu lassen.

Uebergiesst man Acetäthyl-o-amidophenylhydrazin mit Schwefelsäure, so findet unter Enwicklung von schwefligsaurem Gas Oxydation statt. Durch überschüssiges Alkali werden aus der sauren Lösung braunrothe Flocken vom Schmelzp. 104° ausgefällt (vergl. oben).

Es hat sich demnach folgende Umsetzung vollzogen:

$$2\left(C_6H_4\begin{matrix}NHCOCH_3\\N(C_2H_5)NH_2\end{matrix}\right)+H_2SO_4=SO_2+N_2+2H_2O+2C_6H_4\begin{matrix}NHCOCH_3\\NH(C_2H_5)\end{matrix}.$$

Durch diese Umsetzung ist zugleich bewiesen worden, dass in dem Acet-o-amidophenyläthylhydrazin eine intacte Hydrazingruppe vorhanden ist; daraus ergiebt sich die Stellung des Acetylradicales.

Es wurde auch das Verhalten des Acetäthyl-o-amidophenylhydrazins beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberoxyd studirt.

5 Grm. des Körpers wurden in warmer, wässriger Lösung mit Quecksilberoxyd versetzt, so lange noch Lösung stattfand. Aus dem erkalteten Filtrate schieden sich farblose, dünne Nadeln aus, deren Schmelzpunkt über 260° liegt. Aus Mangel an Substanz konnten keine eingehenderen Versuche mit dieser Verbindung angestellt werden. Da sich dieselbe als quecksilberhaltig erwies, glaube ich annehmen zu dürfen, dass das durch Acetyl beeinflusste Imidwasserstoffatom durch Quecksilber substituirt worden ist.

Acet-o-amidophenylmethylhydrazin: $C_6H_4\begin{matrix}NHCOCH_3\\N(CH_3)NH_2\end{matrix}$.

Dasselbe wird analog der Aethylverbindung dargestellt und dabei in gelben, bei 129°—131° schmelzenden Nadeln erhalten.

0,1257 Grm. Substanz gaben 24,8 Ccm. = 23,15% N bei 12° und 751 Mm. Barometerstand.

0,1874 Grm. gaben 0,41221 Grm. CO_2 = 59,99% C und 0,116375 Grm. H_2O = 6,9% H.

	Berechnet für $C_9H_{13}N_3O$:	Gefunden:
C	60,33	59,99 %
H	7,26	6,95 „
N	23,46	23,15 „

In seinen Eigenschaften ist dieses Methylderivat der Aethylverbindung sehr ähnlich; es giebt mit Quecksilberoxyd eine entsprechende Quecksilberverbindung und wird durch Schwefelsäure oxydirt. Gegen Licht, Luft und Feuchtigkeit ist es ein wenig beständiger, dagegen ebenso empfindlich gegen Wärme.

Umwandlung des Acet-o-amidophenylmethylhydrazins in Phentriazin.

Man konnte erwarten, dass Acet-o-amidophenylmethylhydrazin durch Erhitzen unter Wasserabspaltung in ein Derivat des Phentriazins übergeführt würde. Die Versuche, welche bei 60°, 80°, 120° und 140° vorgenommen wurden, waren jedoch erfolglos, da in jedem einzelnen Falle Abspaltung von Wasser und Stickstoff und eine Umwandlung in Aethenyläthyl-o-phenylendiamin (s. oben) stattgefunden hatte.

Beim Erwärmen des Acetylderivates mit Phosphorsäureanhydrid resultirte dasselbe Zersetzungsprodukt, während in der Kälte die Reaction in ganz anderer Weise verlief.

α-Phentriazin: $C_6H_4\begin{cases} N-CH \\ \| \quad \| \\ N-N. \end{cases}$

Das innige Gemisch von Acet-o-amidophenylmethylhydrazin und Phosphorsäureanhydrid wurde im Exsiccator über Schwefelsäure einige Tage sich selbst überlassen. Zur allmählichen Ueberführung des überschüssigen Phosphorsäureanhydrides in Phosphorsäure wurde das Reactionsprodukt längere Zeit der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt.

Die phosphorsäurehaltige Lösung wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, und der gepulverte Rückstand wiederholt mit heissem Petroläther ausgelaugt. Aus der filtrirten, schwach gelben Lösung schied sich alsbald ein gelber, krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 65°—66° aus. Bei weiteren Versuchen wurde die phosphorsäurehaltige Lösung mit Natriumcarbonat übersättigt und direct mit Aether ausgezogen. Als Extractionsrückstand hinterblieb ein bei 238°—240°

(uncorr.) siedendes, gelbliches, stark riechendes Oel, welches beim Abkühlen zu strahligen, gelben Krystallen erstarrte. Zur vollständigen Reindarstellung wurden letztere in absolutem Aether gelöst und mit Kali getrocknet; nach Verdunsten des Aethers hinterblieben die Krystalle in schön gelber Farbe.

Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

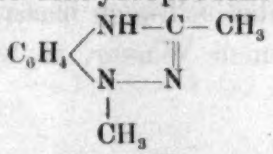
0,1549 Grm. lieferten 42,0 Ccm. = 31,8 % N bei 16° und 764 Mm. Barometerstand.

0,2235 Grm. Substanz gaben 63 Ccm. = 32,07 % N bei 20° und 756 Mm. Barometerstand.

0,258 Grm. gaben 0,60544 Grm. CO_2 = 0,16512 Grm. C = 64,00 % C und 0,0924156 Grm. H_2O = 0,0102684 Grm. H = 3,98 % H.

	Gefunden:
C	64,00 %
H	3,98 „
N	31,8 „ u. 32,07 %.

Für das erwartete Anhydroprodukt von der Formel



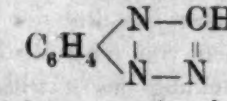
berechnet sich die procentische Zusammensetzung wie folgt:

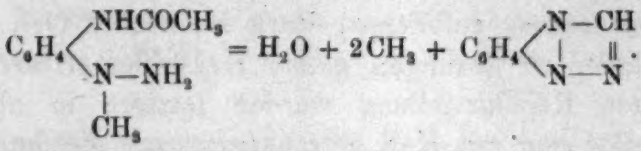
C	67,68 %
H	6,83 „
N	26,08 „

Die Analyse ergiebt demnach einen höheren Stickstoff- und einen niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt; es ist also bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Acetylderivat nicht nur Wasser, sondern auch Wasserstoff und Kohlenstoff abgespalten worden.

Die Analyse stimmt genau auf ein Acet-o-amidophenylmethylhydrazin, welches ein Molekül Wasser und zwei Methyle verloren hat.

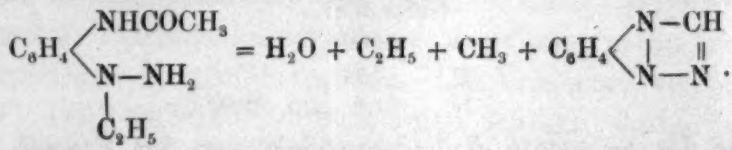
	Berechnet für $C_7H_5N_3$:	Gefunden:
C	64,12	64,00 %
H	3,83	3,98 „
N	32,06	32,07 „ u. 31,8 %.

Ich glaube daher eine gewisse Berechtigung zu haben, wenn ich dem Körper die Formel  zulege und seine Bildung durch folgende Gleichung ausdrücke:

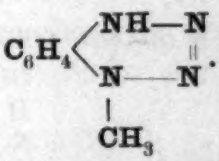


Diese durch Phosphorsäureanhydrid erfolgte Abspaltung von zwei Methylgruppen steht nicht vereinzelt da, sondern hat ein Analogon in dem Verhalten der Phenole, welche längere Seitenketten besitzen.

Ein sicherer Beweis für die obige aufgestellte Formel des *α*-Phentriazins wird erbracht werden können, wenn es gelingt, das homologe Acet-o-amidophenyläthylhydrazin durch P_2O_5 in dasselbe *α*-Phentriazin überzuführen:



α-Phentriazin besitzt schwach basische Eigenschaften; es löst sich leicht in warmem Wasser, in Aether, Alkohol, Benzol und Petroläther.[1])

α-Methyl-phentetrazin: 

Die stark verdünnte salzsaure Lösung des Methyl-o-amidophenylhydrazins wurde unter guter Kühlung vorsichtig mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nach erfolgter Reaction durch Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Als Extractionsrückstand hinterblieb nach dem Verdunsten ein stark riechendes, rothes Oel, welches im Kältegemische zu einer rothen, krystallinischen Masse erstarrte. Es gelang nicht, durch Lösungsmittel letztere von den anhängenden, schmierigen Bestandtheilen zu befreien. Sie wurde

[1]) Die Untersuchungen über *α*-Phentriazin wurden im August 1889 abgeschlossen; von einer Publikation wurde damals abgesehen, weil vorliegende Arbeit als Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde dienen sollte. Im November 1889, nachdem diese Abhandlung der Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig bereits vorgelegt worden war, erschien von August Bischler (Ber. 14, 2806) eine Mittheilung über Darstellung des *α*-Phentriazins, welches, auf anderem Wege gewonnen, mit dem von mir dargestellten vollständig identisch ist.

daher auf eine Gypsplatte gebracht und in dem Exsiccator über Schwefelsäure hingestellt. Nach einigen Tagen waren die schmierigen Beimengungen vollständig verschwunden, und farblose, perlmutterglänzende Blättchen bedeckten die Platte. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 62° gefunden.

Analyse:

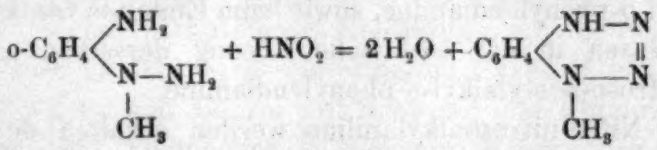
0,1855 Grm. gaben 60,87 Ccm. = 37,67 % N bei 15° u. 745 Mm. Barometerstand.

0,2054 Grm. gaben 67,2 Ccm. = 37,54 % N bei 18° und 755 Mm. Barometerstand.

0,2517 Grm. gaben 0,52236 Grm. CO_2 = 56,6 % C und 0,12459 Grm. H_2O = 5,5 % H.

	Berechnet für $C_7H_8N_4$:	Gefunden:	
C	56,75	56,60 %	
H	5,4	5,50 „	
N	37,84	37,67 %	37,54 %.

Diese Zusammensetzung entspricht derjenigen eines Phentetrazins, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:



$$o\text{-}C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N-NH_2\\|\\CH_3\end{cases} + HNO_2 = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}NH-N\\\quad\|\\N\text{---}N\\|\\CH_3\end{cases}.$$

α-Methylphentetrazin wird von Aether und Benzol leicht aufgenommen, von Alkohol und Petroläther nur in der Wärme. Mineralsäuren lösen es mit schön rother Farbe auf, aus diesen Säurelösungen fällen Alkalien gelbe Flocken aus. Heisse concentrirte Natronlauge nimmt das Tetrazinderivat in reichlichen Mengen auf; aus der gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten anscheinend dieselben gelben Flocken aus. Versetzt man dagegen die heisse alkalische Lösung direct mit viel Wasser, so krystallisiren augenblicklich ausserordentlich feine, farblose Nadeln aus, deren Natur aus Mangel an der so schwer zu beschaffenden Substanz bis jetzt noch nicht ermittelt werden konnte.

Einwirkung von Salpetersäure auf Phentetrazin.

α-Methyl-Phentetrazin wurde mit conc. Salpetersäure auf 80°—100° erhitzt; aus der dunkelrothen Lösung schieden sich nach dem Erkalten goldgelbe Prismen und Nadeln aus, welche, mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt constant bei 127° schmelzen.

0,0383 Grm. gaben bei 728 Mm. Bar. u. 12°=8,8 Ccm.=25,77% N.
0,1121 Grm. gaben bei 743 Mm. Bar. u. 13°=24,9 Ccm.=25,69% N.
0,2305 Grm. gaben bei 752 Mm. Bar. u. 13°=58,86 Ccm.=25,80% N.
0,1740 Grm. gacen 0,1766 Grm. CO_2=0,0481627 Grm. C=27,68% C u. 0,00323 Grm. H_2O=0,003599 Grm. H=2,06% H.

Diese gefundenen Zahlen ergeben einen Körper folgender Zusammensetzung:

C = 27,68 %
H = 2,06 „
N = 25,8 „ [25,77% u. 25,69 %] } $C_5H_4O_6N_4$.
O = 44,44 „

Die weiteren Versuche über Phentetrazin hoffe ich in nächster Zeit veröffentlichen zu können.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Alkyl-o-phenylendiamine gehen in saurer Lösung durch salpetrigsaures Natrium in Alkylazimidobenzole über.

2. Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaure Acetalkyl-o-phenylendiamine, sowie beim Einleiten von salpetrigsauren Gasen in die ätherische Lösung derselben entstehen keine Nitroso-acetylalkyl-o-phenylendiamine.

3. o-Nitro-nitrosoalkylaniline werden erhalten durch Behandeln von salzsauren o-Nitroalkylanilinen mit salpetrigsaurem Natrium.

4. Diese Nitrosoverbindungen werden in saurer Lösung durch Reductionsmittel nicht in die entsprechenden Hydrazine, sondern in Alkyl-o-phenylendiamine umgewandelt. Nur in alkoholischer Lösung durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff, resp. durch Schwefelammonium findet ihre Ueberführung in Orthoamido-phenylalkylhydrazine statt.

5. Acet-o-amidophenylmethylhydrazin lässt sich durch geeignete Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in α-Phentriazin überführen.

6. Beim Behandeln der Orthoamidophenylalkylhydrazine in saurer Lösung mit Natriumnitrit entstehen α-Alkyl-phentetrazine.

Leipzig, im October 1889.

Eine neue Methode zur Darstellung aromatischer Mercaptane;

von

Rudolf Leuckart.[1])

Einleitung.

Von den bisher bekannt gewordenen Reactionen, welche zur Darstellung der Thiophenole dienen, ist die Mehrzahl entweder nur wenig glatt ausführbar, oder einer allgemeinen Anwendung nicht fähig; häufig sind auch die Verbindungen, von denen man ausgehen muss, so wenig leicht zugänglich, dass hierdurch schon die Darstellung der Thiophenole wesentlich erschwert wird.

Das erstere gilt insonderheit von denjenigen Reactionen, bei denen eine unmittelbare Einführung von Schwefel in den Benzolkern bewirkt wird. So erhielten Friedel und Crafts[2]) beim Erhitzen von Benzol mit Schwefel und Aluminiumchlorid auf 75°—80° Thiophenol in geringer Menge, neben Phenylsulfid. Ferner bildet sich nach E. B. Schmidt[3]) beim Eintragen von Zinkstaub in ein heisses Gemisch von Schwefelchlorür und Benzol neben andern nicht weiter untersuchten schwefelhaltigen Körpern Phenylmercaptan, Benzylsulfid und Phenyldisulfid, gleichfalls in nur geringer Menge; und ebenso beobachteten Friedel und Crafts[4]) die Entstehung kleiner

[1]) Die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen waren von dem leider so früh dahingeschiedenen Privatdocenten Dr. Rudolf Leuckart zu Göttingen noch kurz vor seinem Tode (24. Juli 1889) für eine Veröffentlichung in dieser Zeitschrift bestimmt. Da es dem Dahingeschiedenen nicht mehr vergönnt war, die Veröffentlichung selbst zu bewirken, so hat der Unterzeichnete es unternommen, an der Hand der hinterlassenen Aufzeichnungen, sowie der von den Mitarbeitern R. Leuckart's verfassten Dissertationen (siehe unten), eine Zusammenstellung der in experimenteller Hinsicht noch von dem Verstorbenen selbst abgeschlossenen Arbeiten zu geben.

Göttingen, im Januar 1890. K. Buchka.

[2]) Bull. **31**, 464; vergl. auch Ber. **12**, 289.

[3]) Ber. **11**, 1173.

[4]) Ann. Chim. [6] **1**, 530.

Mengen von Phenylmercaptan bei der Einwirkung von Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Benzol.

Nicht viel glatter verlaufen diejenigen Reactionen, bei denen Substitutionsderivate des Benzols durch wechselseitigen Austausch mit einer schwefelhaltigen Verbindung in Thiophenole übergeführt werden. Bei der von Kekulé[1]) untersuchten Einwirkung von Schwefelphosphor auf Phenole wird die Ausbeute an Thiophenolen beeinträchtigt durch die gleichzeitige Bildung von Nebenprodukten: von aromatischen Sulfiden und Kohlenwasserstoffen; und die von Beilstein und Kurbatow[2]) beobachtete Bildung des Chlornitrophenylmercaptans

$$C_6H_3\underset{4}{Cl}(\underset{2}{NO_2})(\underset{1}{SH})$$

beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Nitro-p-Dichlorbenzols

$$C_6H_3\underset{4}{Cl}(\underset{2}{NO_2})\underset{1}{Cl}$$

ist einer Verallgemeinerung nicht fähig, sondern nach den Untersuchungen der genannten Forscher nur da anwendbar, wo bei trisubstituirten Chlornitrobenzolen von unsymmetrischer Lagerung entweder eine Nitrogruppe und ein Chloratom, oder zwei Nitrogruppen in der Orthostellung zu einander sich befinden.

Bessere Ausbeuten erhält man dagegen, wenn man die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe als Ausgangsprodukte für die Gewinnung der Thiophenole benutzt. Zwar bilden sich bei der trocknen Destillation der benzolsulfonsauren Salze nach den Untersuchungen von Stenhouse[3]) und von Kekulé[4]) nur geringe Mengen von Phenylmercaptan neben verschiedenen anderen Verbindungen; und die von Stadler[5]) mitgetheilte Reaction: Destillation von benzolsulfonsaurem Natron mit Kaliumsulfhydrat eignet sich nur zur Darstellung des Phenylmercaptans in kleinem Maassstabe.

Aber leichter und reichlicher erhält man die Thiophenole,

---

[1]) Z. Ch. 1867, 193.

[2]) Ann. Chem. 197, 75 ff.; vergl. übrigens auch Willgerodt, Ber. 18, 331.

[3]) Ann. Chem. 140, 284 u. 149, 247.

[4]) Z. Chem. 1867, S. 193.

[5]) Ber. 17, 2080.

wenn man die Sulfonsäuren zunächst durch Behandeln mit Chlorphosphor in die Sulfonsäurechloride überführt, und diese entweder nach Vogt[1]) durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure zu Thiophenolen reducirt; oder nach Otto[2]) die Sulfonsäurechloride durch Behandeln mit Zinkstaub in Sulfinsäuren umwandelt, und diese dann mittelst Zink und Schwefelsäure reducirt.

Diese Bildungsweise der Thiophenole kann auch zur Darstellung von substituirten Thiophenolen benutzt werden, wenn man von substituirten Sulfonsäuren ausgeht; und insofern hat diese Reaction allgemeinere Verwendung gefunden. Immerhin aber steht der Beschaffung grösserer Mengen von Thiophenolen nach dieser Methode die unbequeme Darstellung der Sulfonsäurechloride hindernd im Wege; und ausserdem ist diese Reaction zur Gewinnung derjenigen substituirten Thiophenole nicht geeignet, bei denen die Substituenten, wie z. B. die Nitrogruppe, durch das angewandte Reductionsmittel selbst verändert werden.

Es sind endlich auch verschiedentlich Versuche angestellt worden, die bekannte Reactionsfähigkeit der Diazoverbindungen für die Darstellung der aromatischen Mercaptane oder ihrer Derivate zu verwerthen.

Schon P. Griess[3]) erwähnt in seiner klassischen Untersuchung über die Diazoverbindungen, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolsalze, z. B. beim Zusammenbringen einer Lösung von Diazobenzolsulfat mit einer wässrigen Lösung von Schwefelkalium, unter Stickstoffentwickelung ein schwefelhaltiges, nicht weiter untersuchtes Oel ausgeschieden wird; und dass die gleiche Verbindung auch entsteht bei der Zersetzung des Goldchloriddoppelsalzes des Diazobenzolchlorids mit Schwefelwasserstoff. Später haben Graebe und Mann[4]) den Griess'schen Versuch wiederholt und festgestellt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazobenzolsalze Phenylsulfid und Phenyldisulfid, und

[1]) Ann. Chem. **119**, 142.
[2]) Ber. **10**, 939.
[3]) Ann. Chem. **137**, 74.
[4]) Ber. **15**, 1688.

zwar das erstere in solcher Menge sich bildet, dass diese Reaction zur Darstellung von Phenylsulfid benutzt werden kann.

Ferner erhielt Stadler[1]) beim Behandeln von Diazobenzolchlorid mit Aethylmercaptan Aethylphenylsulfid $C_2H_5SC_6H_5$; und endlich entstehen nach den Untersuchungen von P. Klason[2]) bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid auf Diazotoluolsulfonsäuren, allerdings nicht in quantitativer Weise, Thiokresolsulfonsäuren:

$$CH_3 . C_6H_3\begin{cases}N_2\\SO_3\end{cases} + K_2S = CH_3 . C_6H_3\begin{cases}SK\\SO_3K\end{cases} + N_2.$$

Schon längere Zeit vor der Veröffentlichung der zuletzt erwähnten Arbeit von Klason waren von R. Leuckart Versuche angestellt worden, eine Methode aufzufinden, welche eine bequemere und glattere Darstellung der aromatischen Mercaptane gestattete, als die bis dahin bekannten, in dem Vorstehenden besprochenen Reactionen.

Im Hinblicke auf die von Graebe und Mann a. a. O. beobachtete Bildung des Phenylsulfides aus dem Diazobenzolsalze und Schwefelwasserstoff, sowie auf die von Stadler a. a. O. mitgetheilte Bildung des Aethylphenylsulfides aus Diazobenzolchlorid und Aethylmercaptan, wurde zunächst die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Diazobenzolchlorid untersucht, wobei die Bildung des Phenylmercaptans nach folgender Gleichung erwartet werden konnte:

$$C_6H_5N_2Cl + KSH = C_6H_5SH + N_2 + KCl.$$

Der Versuch zeigte indessen, dass auch unter mannigfach abgeänderten Bedingungen hierbei Phenylmercaptan immer nur in geringer Menge entsteht, während als Hauptprodukt der Reaction Phenylsulfid (neben kleinen Mengen von Phenyldisulfid) gebildet wird.

Die Ueberlegung nun, dass sowohl bei diesen Versuchen, wie bei den wiederholt erwähnten Versuchen von Graebe und Mann, sowie von Stadler, die Diazosalze mit solchen Schwefelverbindungen sich umsetzten, in welchen der Schwefel mit zwei positiven Atomen, resp. Atomgruppen (H_2S, KSH, HSC_2H_5) verbunden war, und dass hier stets Sulfide erhalten

[1]) Ber. **17**, 2078. [2]) Ber. **20**, 349.

wurden, liess es angezeigt erscheinen, das Verhalten von Diazosalzen gegen solche Salze zu untersuchen, in denen der Schwefel mit einem positiven Atom und einem negativen Radical in Verbindung steht, also Verbindungen vom Typus: $\overset{+}{R}S\overset{-}{R}$, da hier nicht ohne Weiteres der Austausch beider mit dem Schwefel vereinigten Radicale gegen zwei negative Phenylgruppen zu erwarten stand.

Als derartige Verbindungen konnten verwandt werden:

1. Salze der unterschwefligen Säure: $MS.SO_3M$.

2. Salze der Thiokohlensäuren: $MS.CO_2C_2H_5$, $MS.CS.OC_2H_5$, resp. $MS.CS_2C_2H_5$.

In der That erhält man nun auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron ein schweres Oel, das beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure sofort in Thiophenol und schwefligsaures Salz zerfällt. Wie man aus dem Verhalten der thiokohlensauren Salze schliessen muss (s. unten), hat sich auch hier vermuthlich zunächst der Phenylester der unterschwefligen Säure gebildet:

$$2C_6H_5N_2Cl + NaS.SO_3Na = C_6H_5S.SO_3C_6H_5 + 2N_2 + 2NaCl,$$

der durch nascirenden Wasserstoff in Phenol, Thiophenol und Schwefligsäure zerlegt wird:

$$C_6H_5S.SO_3C_6H_5 + H_2 = C_6H_5SH + C_6H_5OH + SO_2.$$

In gleicher Weise setzt sich auch eine Diazobenzolchloridlösung mit äthylthiokohlensaurem Kalium, dem sog. Bender'schen Salze, $KSCO_2C_2H_5$, um, indem neben Phenylsulfid Phenylthiokohlensäureäthylester entsteht:

$$C_6H_5N_2Cl + KS.CO_2C_2H_5 = C_6H_5S.CO_2C_2H_5 + N_2 + KCl.$$

Dieser Ester kann durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder mit alkoholischem Kali verseift und in Thiophenol übergeführt werden:

$$C_6H_5S.CO_2C_2H_5 + 2KOH = C_6H_5SH + CO_2K_2 + C_2H_5OH.$$

In beiden Fällen indessen ist die Ausbeute an Thiophenol eine wenig befriedigende; und lässt man eine Diazobenzolchloridlösung auf trithiokohlensaures Kalium CS_3K_2 einwirken,

so bildet sich wesentlich wieder nur Phenylsulfid, neben etwas Phenyldisulfid.

Hatten mithin diese Versuche den gehegten Erwartungen nicht entsprochen, so zeigte es sich aber, dass bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf dithiokohlensaure Salze, d. h. auf Xanthogenate, die Umsetzung in sehr glatter Weise so vor sich geht, dass zunächst aromatische Xanthogensäureester gebildet werden, die beim Erhitzen mit Alkalien leicht zu Thiophenolen verseift werden; beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur aber in Alkyläther der Thiophenole übergeführt werden nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_5N_2Cl + KS.CSOC_2H_5 = C_6H_5S.CSOC_2H_5 + N_2 + KCl.$
2. $C_6H_5S.CSOC_2H_5 + HOH = C_6H_5SH + COS + C_2H_5OH.$
3. $C_6H_5S.CSOC_2H_5 = C_6H_5SC_2H_5 + COS.$

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction[1]) wurde durch eine Reihe von Untersuchungen nachgewiesen, die in Gemeinschaft mit den Herren O. Ruhnau[2]), G. Schecker[3]), O. Süllwald[4]), W. Holtzapfel[5]), R. Ehrhardt[6]), G. Lustig[7]) in den Jahren 1887—1889 im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt wurden.

Der Antheil der erwähnten Herren an der Bearbeitung der einzelnen Abschnitte dieser Arbeit ist am betreffenden Orte erwähnt worden.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurden die folgenden Verbindungen in die ihnen entsprechenden Thiophenole (resp. Disulfide) übergeführt:

1. Anilin und seine Homologen (o-, m-, p-Toluidin und Xylidin) in Phenylmercaptan und die homologen aromatischen Mercaptane.

2. Ortho- und Paraamidophenol in Monothiobrenzcatechin, resp. Monothiohydrochinon.

---

[1]) Vergl. auch D. R. P. Nr. 45120 vom 25. März 1887.
[2]) Ruhnau, Inaug.-Dissert. Göttigen, 1888.
[3]) Schecker, Inaug.-Dissert. Ebend. 1888.
[4]) Süllwald, Inaug.-Dissert. Ebend. 1888.
[5]) Holtzappel, Inaug.-Dissert. Ebend. 1889.
[6]) Ehrhardt, Inaug.-Dissert. Ebend. 1889.
[7]) Lustig, Inaug.-Dissert. Ebend. 1890.

3. Meta- und Paranitranilin in Meta- und Paranitrothiophenol.

4. Monoacetylparaphenylendiamin in Acetamidoparathiophenol und Paraamidothiophenol. (Wird das dem Paraamidothiophenol entsprechende Paraamidophenyldisulfid diazotirt, und nochmals mit xanthogensaurem Kalium behandelt, so wird das Dithiohydrochinon erhalten.)

5. Dimethylparaphenylendiamin in Dimethylparaamidothiophenol.

6. Amidoazobenzol in Azobenzoldisulfid.

7. Benzidin und o-Tolidin in Diphenyldisulfhydrat, resp. o-Ditolyldisulfhydrat.

8. α- und β-Naphtylamin in α- und β-Naphtylsulfhydrat, sowie Naphtionsäure in Dinaphtyldisulfosäuredisulfid, und β-Naphtylamin-β-monosulfonsäure in β-Thionaphtolsulfonsäure.

In den meisten Fällen wurden die bei der beschriebenen Reaction zunächst entstehenden Xanthogensäureester isolirt; und ferner auch die den Mercaptanen entsprechenden aromatischen Disulfide erhalten.

Man sieht hieraus, dass die hier mitgetheilte Reaction vor allen anderen bisher bekannten Bildungsweisen der Thiophenole den Vorzug allgemeiner Anwendbarkeit, in den meisten Fällen bei guter Ausbeute, besitzt; und dass sie deswegen um so bequemer anwendbar ist, weil sie als Ausgangsprodukte die im Allgemeinen leicht zugänglichen aromatischen Amine verlangt.

In Bezug auf die Ausführung der Reaction sei noch erwähnt, dass die Umsetzung in den meisten Fällen am glattesten bei einer Temperatur von etwa 70° verläuft, da die bei niederer Temperatur vermuthlich zunächst entstehenden, nicht isolirbaren Diazoverbindungen sehr leicht bei einer Temperatursteigerung explosionsartig sich zersetzen; während bei mittlerer Temperatur der Zerfall der nur vorübergehend sich bildenden Diazokörper in Stickstoff und in Xanthogensäureester in glatter Weise vor sich geht.

Experimenteller Theil.

1. Ueberführung des Anilins und seiner Homologen in die entsprechenden Thiophenole.

Diazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(In Gemeinschaft mit O. Ruhnau bearbeitet.)

Mischt man eiskalte Lösungen von 1 Mol. Diazobenzolchlorid und 1 Mol. äthylxanthogensaurem Kalium langsam miteinander, so scheidet sich ein fester Körper ab, welcher sich bei schnellem Erhitzen explosionsartig zersetzen kann, bei vorsichtigem Erwärmen aber unter Entweichen von Stickstoff in ein in Wasser kaum lösliches Oel umgewandelt wird. Dasselbe wird von der wässrigen Schicht abgehoben, in Aether gelöst und die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen filtrirt. Zur Beseitigung etwa entstandenen Phenols wird die ätherische Lösung sodann mit Natronlauge, verdünnter Säure und Wasser durchgeschüttelt, und der Aether schliesslich abdestillirt. Es hinterbleibt ein röthlich-gelbes Oel, das, wie seine Entstehungsweise und sein ganzes chemisches Verhalten zeigt, den

Aethylxanthogensäurephenylester $CS\begin{matrix}SC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$

darstellt.

Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 85% der theoretisch zu erwartenden Menge.

Eine Reinigung des Esters durch Destillation unter atmosphärischem oder vermindertem Druck ist nicht möglich, da hierbei unter lebhafter Entwickelung von Kohlenoxysulfid ein vollständiger Zerfall und Bildung von Phenylsulfid, Aethylphenylsulfid und Thiophenol eintritt. Dahingegen lässt sich der Aethylxanthogensäurephenylester mit Wasserdämpfen, wenn auch schwer, überdestilliren, und aus dem Destillate durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende röthlich-gelbe, ölige Körper zeigt einen eigenthümlichen Geruch und wird im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet. Es ergaben sich bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2423 Grm. Substanz gaben 0,5780 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}S_2O$:
S.	32,79	32,36 %.

Der Aethylxanthogensäurephenylester wird beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Schwefelnatrium, resp. Schwefelkalium in gleicher Weise wie die Xanthogensäureester der Fettreihe gespalten[1]), indem zunächst äthylmonothiokohlensaures Kalium und Thiophenolkalium, dann aber beim Ansäuern mit einer Säure in reichlicher Menge Kohlenoxysulfid und Thiophenol gebildet wird:

a) $$CS\begin{matrix}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2KOH = CO\begin{matrix}SK\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5SK + H_2O.$$

b) $$CO\begin{matrix}SK\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5SK + 2HCl = COS + C_2H_5OH + C_6H_5SH + 2KCl.$$

Diese Reaction, die ziemlich glatt verläuft — man erhält bei Befolgung der unten angegebenen Vorschrift 70% der theoretisch geforderten Ausbeute an Thiophenol — kann um so bequemer zur Darstellung grösserer Mengen von Thiophenol benutzt werden, als es nicht erforderlich ist, den Xanthogensäureester zu reinigen, vielmehr unmittelbar das bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Kaliumxanthogenat erhaltene Rohprodukt weiter verarbeitet werden kann. Zur Ueberführung desselben in das Thiophenol verfährt man zweckmässig folgendermassen:

20 Grm. Aethylxanthogensäurephenylester werden in Alkohol gelöst, und nach Zusatz von 15 Grm. Aetzkali so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die Lösung auf Zusatz von Wasser vollständig klar bleibt. Der nach dem Abdestilliren der Alkohols hinterbleibende, tiefbraun gefärbte Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, und das ausgeschiedene Thiophenol unter Zusatz von Zinkstaub (zur Verhütung einer theilweisen Oxydation des Thiophenols zu Phenylsulfid) mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Ausschütteln des Destillates mit Aether, und fractionirte Destillation, wird das bei 168° siedende Thiophenol in völlig

[1]) Vergl. Salomon, dies. Journ. [2] 6, 446.

reinem Zustande gewonnen (Ausbeute: 7 Grm. reines Thiophenol aus 20 Grm. Xanthogensäureester = 70% der Theorie).

Das so gewonnene Thiophenol wurde durch die bekannten Reactionen: Bildung des hellgelben Bleimercaptides; des Phenyldisulfides durch Oxydation der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung an der Luft; sowie durch die charakteristische, erst violette, dann kirschrothe Färbung der Lösung in concentrirter Schwefelsäure[1]) identificirt.

Während mithin der Aethylxanthogensäurephenylester durch Alkalien in sehr glatter Weise gespalten wird, findet beim Erhitzen des Esters mit Säuren keine glatte Umsetzung statt. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150°—160° werden nur sehr geringe Mengen von Thiophenol erhalten, während beim Erhitzen mit 25 procent. Schwefelsäure auf 170° Aethylphenylsulfid in erheblicher Menge, aber kein Thiophenol gebildet wird.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak endlich wird der Xanthogensäureester in Thiophenol und Rhodanammonium umgewandelt:

$$CS\begin{matrix}SC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = C_6H_5SH + C_2H_5OH + CNSNH_4.$$

Es verläuft also hier die Reaction anders als beim Xanthogensäureäthylester, der nach F. Salomon[2]) beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Aethylmercaptan gespalten wird.

Diazoorthotoluolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Ruhnau.)

Die Reaction geht hier in ebenso glatter Weise wie bei der Bildung des Aethylxanthogensäurephenylesters vor sich, und man erhält eine Ausbeute an dem Xanthogensäureorthotolylester von 85%. Der Ester ist eine röthlichgelbe, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig.

---

[1]) Vergl. Baumann u. Treusse, Z. f. physiol. Chemie 5, 321.

[2]) Dies. Journ. [2] 6, 446.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Thioorthokresol $C_6H_4CH_3SH$ gebildet (Ausbeute: 70% der Theorie, auf den Xanthogensäureester berechnet), dessen Eigenschaften (Schmelzp. 15°, Siedep. 187°—188°) mit den von Hübner und Post[1]) gemachten Angaben völlig übereinstimmen.

Diazometatoluolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von R. Ehrhardt bearbeitet.)

Der bei der Einwirkung der genannten beiden Verbindungen auf einander sich bildende Aethylxanthogensäuremetatolylester entsteht in quantitativer Weise, und ist ein nicht krystallisirbares Oel. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird der Ester verseift, und in Kohlenoxysulfid und Thiometakresol, $C_6H_4CH_3SH$, umgewandelt. Das erhaltene Thiokresol wird aus der angesäuerten Lösung durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben, durch Umschütteln mit Aether dem wässrigen Destillate entzogen, und nach dem Verdunsten des Aethers durch Destillation gereinigt. Es wird so als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von intensivem Mercaptangeruch erhalten, die bei 195°—205° siedet, in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu Metatolyldisulfid, $(C_6H_4CH_3)_2S_2$, oxydirt wird, und sich als völlig identisch mit dem von Hübner und Post[2]) aus dem Metatoluolsulfochlorid durch Reduction erhaltenen Thiometakresol erwies.

Diazoparatoluolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Ruhnau.)

Der bei der Einwirkung von Diazoparatoluolchlorid auf äthylxanthogensaures Kalium entstehende Aethylxanthogensäureparatolylester $CS\begin{matrix}SC_6H_4CH_3\\OC_2H_5\end{matrix}$ (Ausbeute: 95% der Theorie) bildet gleichfalls ein röthlichgelbes Oel, von demselben

[1]) Ann. Chem. 169, 30. [2]) Das. 169, 51.

eigenthümlichen Geruch wie der Phenylester. Wird die ätherische Lösung des p-Tolylesters mit Natronlauge und Wasser gewaschen, und der Aether verdunstet, so scheiden sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure Krystalle ab, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt sich als der Diparatolylester der symmetrischen Dithiokohlensäure,

$$CO(SC_6H_4CH_3)_2$$

erwiesen (siehe unten).

Der von dieser Verbindung befreite Aethylxanthogensäureparatolylester ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2608 Grm. Substanz gaben 0,5666 Grm. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2O$:
S	29,87	30,22 %

Beim Erhitzen auf 180°—200° spaltet der Tolylester wie die Phenylverbindung Kohlenoxysulfid ab; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird Thioparakresol, $C_6H_4CH_3SH$, (in einer Ausbeute von 72%) gewonnen. Das Thioparakresol (Schmelzp. 43°, Siedep. 187°—188°) erwies sich als völlig identisch mit der von Faworsky[1]) dargestellten Verbindung; es reizte die Augen stark zu Thränen, gab, in Alkohol gelöst, mit Bleiacetat einen hellgelben Niederschlag, und wurde in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft zu Paratolyldisulfid, $(C_6H_4CH_3)_2S_2$ (Schmelzp. 46°, nach Beckurts und Otto[2]) 43°) oxydirt.

Der als Nebenprodukt bei der Darstellung des Aethylxanthogensäureparatolylesters entstandene krystallinische Körper (siehe oben) wurde nach wiederholtem Umkrystalliren aus Alkohol in schönen, farblosen Nädelchen, Schmelzp. 90°—91°, erhalten, und erwies sich als der Diparatolylester der symmetrischen Dithiokohlensäure, $CO(SC_6H_4CH_3)_2$.

1. 0,1110 Grm. Substanz gaben 0,2674 Grm. Kohlensäure und 0,0550 Grm. Wasser.
2. 0,1324 Grm. Substanz gaben 0,2276 Grm. Baryumsulfat.
3. 0,1282 Grm. Substanz gaben 0,2216 Grm. Baryumsulfat.

---

[1]) Z. Chem. 1865, S. 222.
[2]) Ber. 11, 2066.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{15}H_{14}S_2O$:
	1.	2.	3.	
C	65,70	—	—	65,65 %
H	5,51	—	—	5,12 „
S	—	23,63	23,75	23,39 „

Es konnte von vornherein zweifelhaft erscheinen, ob diese Verbindung $C_{15}H_{14}S_2O$ die Formel I oder II besitze:

$$CS\begin{matrix}SC_7H_7\\OC_7H_7\end{matrix} \qquad CO\begin{matrix}SC_7H_7\\SC_7H_7\end{matrix}.$$

I. II.

Der Umstand indessen, dass beim Erhitzen dieser Verbindung mit alkoholischem Kali und Ansäuern mit Salzsäure wohl Kohlensäure und Thioparakresol, aber kein Parakresol erhalten wurde, wies schon darauf hin, dass hier ein Tolylester der symmetrischen Dithiokohlensäure vorliege. Diese Annahme fand dadurch ihre Bestätigung, dass es gelang, diese Verbindung synthetisch durch Einwirkung von Phosgen auf Thioparakresol zu erhalten.

Zu dem Zwecke wurden 2,2 Grm. Thioparakresol mit 5,5 Grm. einer 20procent. Lösung von Phosgen in Benzol 5 Stunden auf 120°—125° erhitzt. Das nach dem Abdestilliren des Benzols hinterbleibende Oel wurde zur Entfernung unverändert gebliebenen Thioparakresols in ätherischer Lösung wiederholt mit Natronlauge durchgeschüttelt. Es hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche nach einiger Zeit Krystalle abschied, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es wurden so farblose Nädelchen vom Schmelzp. 90°– 91° erhalten, die, wie die Analyse ergab, die gleiche Zusammensetzung wie der auf anderm Wege erhaltene Diparatolylester der symmetrischen Dithiokohlensäure besitzen.

0,0998 Grm. Substanz gaben 0,1680 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{14}S_2O$:
S	23,15	23,39 %.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Ansäuern mit Salzsäure wurde Kohlensäure und Thioparakresol gebildet. Damit dürfte die angenommene Zusammensetzung der Verbindung bewiesen sein.

Diazometaxylolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von O. Ruhnau bearbeitet.)

Der Aethylxanthogensäurexylylester entsteht gleichfalls in sehr glatter Weise (Ausbeute: 80%), und stellt ein röthlichgelbes Oel dar, das beim Erhitzen Kohlenoxysulfid abspaltet, durch alkoholisches Kali aber in Thioxylenol $C_6H_3(CH_3)_2SH$ vom Siedep. 213°—214° (nach Yssel[1]) 213°) übergeführt wird.

2. Ueberführung der Amidophenole in Oxythiophenole.

Diazoorthophenolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von G. Schecker.)

Der bei der Einwirkung von Diazoorthooxybenzolchlorid (aus Orthoamidophenol) auf xanthogensaures Kalium erhaltene Oxyphenylxanthogensäureäthylester wurde nicht isolirt, sondern nach dem Ausschütteln mit Aether sofort mittelst einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfid verseift, und das erhaltene Produkt mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Es ging ein in Wasser etwas lösliches braunes Oel über, welches getrocknet und der Destillation unterworfen wurde, wobei ein grosser Theil sich zersetzte. Das so erhaltene

Monothiobrenzcatechin, $C_6H_4.OH.SH$,

siedete bei 217°, und zeigte alle Eigenschaften des von Haitinger[2]) durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel erhaltenen Monothiobrenzcatechins.

0,2014 Grm. Substanz gaben 0,4247 Grm. Kohlensäure und 0,0973 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für C_6H_6SO:
C	57,51	57,10 %
H	5,37	4,78 „

Diazoparaphenolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Ruhnau.)

Bei der Einwirkung des durch Diazotiren von salzsaurem Paraamidophenol (29 Grm.) erhaltenen p-Diazophenolchlorides

[1]) Z. Chem. 1865, S. 360.

[2]) Wien. Mon. 4, 170.

(in 12 procent. wässriger Lösung) auf eine wässrige (auf ca. 70° erwärmte) Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium (33 Grm. des Salzes in 100 Grm. Wasser), entsteht unter gleichmässiger Stickstoffentwicklung der Xanthogensäureester des Monothiohydrochinons als dunkel gefärbter, nicht krystallisirbarer, zäher Körper. Derselbe wurde sofort durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, und so in das

Monothiohydrochinon, $C_6H_4(SH)(OH)$,

übergeführt.

Zur Isolirung dieser Verbindung aus dem erhaltenen Reactionsprodukte wird nach dem Abdestilliren des Alkohols der Rückstand in Wasser aufgenommen, die erhaltene Lösung filtrirt, und aus dem röthlichbraun gefärbten Filtrate durch Kohlensäure das Monothiohydrochinon als dunkel gefärbtes Oel abgeschieden. Durch Ausschütteln mit Aether wird das Oel sodann der wässrigen Lösung entzogen, und das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende, durch entstandenes Disulfid verunreinigte Produkt zum Zwecke der Regenerirung des Thiohydrochinons 4—5 Stunden mit Zink und Schwefelsäure erwärmt. Die nach dem Erkalten auf der Zinkvitriollösung schwimmende farblose, ölige Schicht wird sodann abgehoben, die wässrige Lösung mit Aether wiederholt durchgeschüttelt, und die getrocknete ätherische Lösung zunächst vom Aether befreit. Der Rückstand wird schliesslich, da bei der Destillation unter atmosphärischem Druck tiefgehende Zersetzung eintritt, unter vermindertem Druck aus dem Paraffinbade abdestillirt. Bei einem Druck von 45 Mm. und einer Temperatur des äusseren Bades von 215° destillirt das Monothiohydrochinon ohne Zersetzung bei 166°—168° als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu einer glänzend weissen Krystallmasse vom Schmelzp. 29°—30° erstarrt. Ausbeute: Aus 27 Grm. salzsaurem Paraamidophenol 10,5 Grm. reines Monothiohydrochinon = 42% der theoretischen Ausbeute.

1. 0,2048 Grm. Substanz gaben 0,4310 Grm. Kohlensäure und 0,0900 Grm. Wasser.

2. 0,1788 Grm. Substanz gaben 0,3238 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für C_6H_6SO:
	1.	2.	
C	57,39	—	57,10 %
H	4,88	—	4,77 „
S	—	24,89	25,42 „

Das Monothiohydrochinon besitzt einen äusserst intensiven Geruch. Auf der Haut erzeugt es schmerzhafte kleine Bläschen. In Wasser ist das Thiohydrochinon löslich; von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen mit blaugrüner Farbe gelöst.

Bleisalz. Mit Bleisalzen giebt es einen voluminösen gelben Niederschlag, der sich nach einiger Zeit bräunt, und die Zusammensetzung $Pb(C_6H_4(OH)S)_2$ besitzt.

0,1687 Grm. Substanz gaben 0,1127 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $PbC_{12}H_{10}S_2O_2$:
Pb	45,62	45,22 %.

Von dem Monothiohydrochinon können sich durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms der Hydroxyl- oder der Sulfhydratgruppe durch die Aethylgruppe zwei isomere Monothiohydrochinonmonoäthyläther ableiten, ein Mercaptan: $C_6H_4\begin{cases}SH\\OC_2H_5\end{cases}$ und ein Thioäthyläther $C_6H_4\begin{cases}SC_2H_5\\OH\end{cases}$.

Die erstere Verbindung, das Aethoxylphenylmercaptan $C_6H_4\begin{cases}SH\\OC_2H_5\end{cases}$, entsteht beim Erhitzen des Monothiohydrochinons (1,26 Grm.) mit den für die Einführung einer Aethylgruppe berechneten Mengen von Jodäthyl (1,56 Grm.) und Kaliumhydroxyd (0,56 Grm.) in alkoholischer Lösung. Nach dreistündigem Erhitzen wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung sodann destillirt. Die bei 275°—277° übergehende, intensiv riechende, farblose Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit, und zeigt dann den Schmelzp. 40°—41°. Bei dem Versuche, die Verbindung durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen, werden stets Oeltropfen erhalten, die nicht wieder erstarren.

0,1428 Grm. Substanz gaben 0,3284 Grm. Kohlensäure und 0,0820 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}SO$:
C	62,72	62,30 %
H	6,38	6,50 „ .

Dass diesem Aether wirklich die angenommene Constitution zukommt, derselbe also noch die Sulfhydratgruppe enthält,

wird dadurch bewiesen, dass auf Zusatz von Bleiacetat zu der alkoholischen Lösung ein gelbes Bleisalz ausgefällt wird, und dass dieser Aether ferner an der Luft leicht zu einem Disulfid oxydirt wird, das sich nicht mehr mit Bleiacetat umsetzt.

Der isomere Thioäthyläther, $C_6H_4\begin{cases}SC_2H_5\\OH\end{cases}$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Bleisalzes des Monothiohydrochinons mit der berechneten Menge von Jodäthyl in alkoholischer Lösung. Nach dem Abfiltriren des entstandenen Bleijodides wird der Alkohol abdestillirt, und durch weiteres Erhitzen eine farblose, bei 282°—287° siedende Flüssigkeit gewonnen, die zu einer bei 40°—41° schmelzenden, farblosen Krystallmasse erstarrt.

0,1361 Grm. Substanz gaben 0,3106 Grm. Kohlensäure und 0,0742 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{10}SO$:
C	62,24	62,30 %
H	6,06	6,50 „

In Natronlauge ist der Aether leicht löslich. Von der isomeren Verbindung unterscheidet sich dieser Aether aber dadurch, dass er mit Bleiacetat keine Fällung giebt. Merkwürdiger Weise zeigen beide aber den gleichen Schmelzpunkt.

Monothiohydrochinonmonoacetylester $C_6H_4\begin{cases}SH\\OC_2H_3O\end{cases}$.

Der Paraoxyphenyldisulfiddiacetylester $(C_6H_4(OC_2H_3O)S)_2$ (s. unten) wird durch Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei 45° zu dem Monothiohydrochinonmonoacetylester reducirt. Der durch Ausschütteln des Reactionsproduktes mit Aether gewonnene, und durch Destillation gereinigte Acetylester bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von schwachem Geruch und dem Siedep. 275°—280°.

Auf Zusatz einer Lösung von Bleiacetat wird das Bleisalz $(C_6H_4(OC_2H_3O)S)_2Pb$ als orange gefärbter Niederschlag abgeschieden.

Analyse des Bleisalzes:

0,2886 Grm. Substanz gaben 0,1618 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $PbC_{16}H_{14}S_2O_4$:
Pb	38,29	38,24 %.

Monothiohydrochinondiacetylester $C_6H_4\begin{cases}S.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{cases}$.

Dieser Diacetylester entsteht beim Erhitzen des Monothiohydrochinons mit Acetylchlorid auf 120°—130°. Die erhaltene feste, braune Masse wird in Aether gelöst, mit Sodalösung durchgeschüttelt, und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Man erhält so den Diacetylester in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, von schwachem Geruch, und dem Schmelzp. 65,5°—66°.

0,1350 Grm. Substanz gaben 0,281 Grm. Kohlensäure und 0,0574 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}SO_3$:
C	56,93	57,09 %
H	4,72	4,77 „

Der Diacetylester wird beim längeren Schütteln mit verdünnter Natronlauge vollständig verseift, und unter gleichzeitiger Oxydation in das Paraoxyphenyldisulfid $(C_6H_4(OH)S)_2$ umgewandelt.

Paraoxyphenyldisulfid $(C_6H_4(OH)S)_2$.

Das Monothiohydrochinon kann durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung, oder schneller beim Schütteln mit einer verdünnten Eisenchloridlösung in der Kälte, in das Paraoxyphenyldisulfid übergeführt werden. Das erhaltene Disulfid, das ausserordentlich leicht löslich ist in Alkohol und Aether, wird durch Umkrystallisiren aus reinem Wasser gereinigt, und bildet feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, vom Schmelzp. 150°—151°.

0,1356 Grm. Substanz gaben 0,2856 Grm. Kohlensäure und 0,0468 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{10}S_2O_2$:
C	57,44	57,56 %
H	3,83	4,01 „

In verdünnter Natronlauge ist das Disulfid löslich, und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden. Beim Erhitzen des Disulfides mit Acetylchlorid entsteht der

Paraoxyphenyldisulfiddiacetylester $(C_6H_4(OC_2H_3O)S)_2$.

Das erhaltene feste dunkelbraune Rohprodukt wird zum

Zwecke der Reinigung in Aether gelöst, mit mässig verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Es werden so perlmutterglänzende Blättchen, von schwachem Geruch, und dem Schmelzp. 88°—89° erhalten.

0,1574 Grm. Substanz gaben 0,3302 Grm. Kohlensäure und 0,0594 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}S_2O_4$:
C	57,21	57,45 %
H	4,19	4,20 „

Beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird der Paraoxyphenyldisulfiddiacetylester reducirt, und in den Monothiohydrochinonmonoacetylester $C_6H_4(OC_2H_3O)SH$ übergeführt (s. oben).

3. Ueberführung der Nitraniline in Nitrothiophenole, resp. Amidothiophenole.

Metanitrodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Metanitroanilin wird zunächst durch Behandeln mit Natriumnitrit in stark verdünnter salzsaurer Lösung (10 Grm. salzsaures Nitroanilin in $1^1/_2$—2 Lit. Wasser) diazotirt (unter diesen Bedingungen wird die Bildung des sonst leicht entstehenden, zuerst von Hallmann[1]) erhaltenen Dinitroamidoazobenzols vermieden). Lässt man die Lösung der erhaltenen Diazoverbindung zu der auf 70°—75° erwärmten Lösung des äthylxanthogensauren Kaliums langsam hinzufliessen, so scheidet sich eine gelbe, wenig beständige Diazoverbindung ab, die sich schnell, unter Entweichen von Stickstoff, in ein schweres braunes Oel umwandelt. Das in Aether gelöste Rohprodukt wird durch aufeinander folgendes Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, Natronlauge und Wasser gereinigt; und sodann, da das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende dunkle Oel weder bei niederer Temperatur erstarrt, noch auch unzersetzt destillirt, durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Die

[1]) Ber. 9, 389.

Verseifung geht sehr leicht vor sich, und es ist zweckmässig, um einer zu heftigen Reaction vorzubeugen, diese Zersetzung in verdünnter Lösung, unter vorsichtigem Erwärmen vorzunehmen. Nach beendeter Reaction hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Alkohols ein brauner, krystallinischer Rückstand, der abfiltrirt und auf Thonplatten getrocknet wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden schöne, dunkelrothe Krystalle erhalten, die jedenfalls das Kaliumsalz des entstandenen Nitrothiophenols darstellen.

Um das Nitrothiophenol selbst zu isoliren, kann man die Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure ansäuern, die milchig getrübte Lösung mit Aether oder Benzol durchschütteln, und das Lösungsmittel verdunsten lassen. Zweckmässiger säuert man aber die Lösung des erhaltenen Verseifungsproduktes mit Essigsäure an, und fällt durch Bleiacetat das dunkelgelbe Bleisalz aus, das nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser in Alkohol suspendirt, und darauf durch Schwefelwasserstoff wieder zerlegt wird. Aus der heissen, vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung wird unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt, und so das

Metanitrothiophenol, $C_6H_4.NO_2.SH$,

als dunkelgelbes, ziemlich leichtflüssiges Oel von widerlichem, an Thiophenol erinnerndem Geruch gewonnen. Mit Bleiacetat giebt die Verbindung ein gelbes Bleisalz; durch Oxydation wird sie in das gut charakterisirte Disulfid (siehe unten) übergeführt.

Da das Nitrothiophenol nicht krystallisirt, und nicht unzersetzt destillirt werden kann, so musste von einer Analyse der Verbindung abgesehen werden.

Das Metanitrothiophenol wird schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter durch Ferricyankalium oder durch verdünnte Salpetersäure (vergl. Otto[1]), zu

Metanitrophenyldisulfid $(C_6H_4(NO_2)S)_2$

oxydirt. Dasselbe bildet aus Alkohol umkrystallisirt gelblich gefärbte, gut ausgebildete, rhombische Krystalle, oder zarte, buschartig vereinigte Nadeln von Schmelzp. 84°.

1. 0,2059 Grm. Substanz gaben 0,3525 Grm. Kohlensäure und 0,0600 Grm. Wasser.

[1]) Ann. Chem. 143, 213.

2. 0,2423 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 760 Mm. Druck.

3. 0,1469 Grm. Substanz gaben 11,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 754 Mm. Druck.

4. 0,1149 Grm. Substanz gaben 0,1736 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{12}H_8N_2S_2O_4$:
C	46,69	—	—	—	46,71 %
H	3,24	—	—	—	2,60 „
N	—	9,18	9,33	—	9,11 „
S	—	—	—	20,76	20,80 „

In alkoholischer Lösung wird das Nitrophenyldisulfid durch gelinde wirkende Reductionsmittel glatt zu Nitrothiophenol reducirt; durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung aber wird es zu

Metaamidothiophenol, $C_6H_4.NH_2.SH$,

reducirt, das nicht selbst isolirt, aber nach dem Ansäuern der erhaltenen Lösung mit Essigsäure durch Bleiacetat in das gelbe

Bleisalz, $(C_6H_4(NH_2)S)_2Pb$,

übergeführt wird.

0,2494 Grm. Substanz gaben 0,1320 Grm. Bleisulfid.

	Gefunden:	Berechnet für $PbC_{12}H_{12}N_2S_2$:
Pb	45,82	45,46 %.

Paranitrodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von G. Lustig.)

Paranitranilin (2 Grm.) wird zunächst durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotirt. Lässt man die erhaltene Diazolösung in eine warme, frisch bereitete Lösung von xanthogensaurem Kalium (2,3 Grm.) langsam einfliessen, so scheidet sich unter Stickstoffentwickelung ein gelbrothes Oel aus, das in Aether aufgelöst wird. Zur Reinigung der erhaltenen Verbindung wird die ätherische Lösung mit verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren durchgeschüttelt, und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine in Wasser unlösliche, amorphe Masse, die selbst nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnte, und daher sofort verseift, und so in das

Paranitrophenyldisulfid, $(C_6H_4(NO_2)S)_2$,
übergeführt wurde.

Dasselbe wird aus dem Reactionsprodukt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure als fester, schmutziggelber Niederschlag gewonnen, der, mit Aether gewaschen und aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, in schönen, kleinen Krystallen vom Schmelzp. 168°—170° gewonnen wird.

0,1775 Grm. Substanz gaben 14,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 749 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_8N_2S_2O_4$:
N	9,26	9,11 %.

Mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, geht das Paranitrophenyldisulfid in das von Willgerodt[1]) beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Schwefelkalium erhaltene

Paranitrophenylmercaptan, $C_6H_4 . NO_2 . SH$,

über, das ein rothes Bleisalz giebt, und leicht in das Disulfid zurückverwandelt wird.

Durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure aber wird das Disulfid in das unten beschriebene, auch aus dem Paraacetamidophenyldisulfid gewonnene Sulfat des

Paraamidophenyldisulfides $(C_6H_4(NH_2)S)_2$

umgewandelt (siehe unten).

Wird das aus dem Paranitrodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium erhaltene Rohprodukt in alkoholischem Ammoniak gelöst, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht der

Paraamidophenylxanthogensäureäthylester,
$C_2H_5OCSSC_6H_4NH_2$,

der als nicht krystallisirende, braune, weiche, wachsähnliche Masse nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibt.

Die gleiche Verbindung kann nach den Versuchen, die von R. Ehrhardt ausgeführt wurden, auch erhalten werden bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des durch Umsetzung von äthylxanthogensaurem Kalium und Azobenzoldiazosulfat erhaltenen Azobenzolxanthogensäureesters (siehe unten):

---

[1]) Ber. 18, 331.

$C_2H_5O.CS.SC_6H_4N_2.C_6H_5 + 2H_2 = C_2H_5OCSSC_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_2$.

Wird nach mehrstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der Alkohol zur Hälfte abdestillirt, vom ausgeschiedenen Schwefel nach dem Erkalten abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein gelber Niederschlag entsteht, so scheidet sich ein Gemisch von Anilinsulfat und von dem schwefelsauren Salze des Paraamidophenylxanthogensäureäthylesters aus. Durch Auskochen des abfiltrirten und mit Wasser gut, bis zum Verschwinden der Schwefelsäure, gewaschenen Niederschlages mit Wasser, wird das Anilinsulfat in Lösung gebracht, während das Sulfat des Xanthogensäureesters ungelöst zurückbleibt.

Zu seiner weiteren Reinigung kann das schwefelsaure Salz mit Sodalösung gekocht werden, wobei die freie Base sich wieder als braune, weiche, wachsartige Verbindung ausscheidet, die weder krystallisirt erhalten werden kann, noch auch unzersetzt zu destilliren oder zu sublimiren ist. Sie wird daher in Aether gelöst, und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in das Sulfat zurückverwandelt, das als gelbgrauer Niederschlag aus der Lösung sich ausscheidet.

Analyse des bei 100° getrockneten Salzes:

1. 0,1675 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. Kohlensäure, und 0,0719 Grm. Wasser.

2. 0,2055 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 10° und 742 Mm. Druck.

3. 0,1807 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen mit Salpetersäure 0,4039 Grm. Baryumsulfat (Gesammtschwefel).

4. 0,1915 Grm. Substanz gaben nach mehrstündigem Kochen mit Sodalösung, und Abfiltriren von der ausgeschiedenen Base, beim Ansäuern mit Salzsäure, und Ausfällen mit Baryumchlorid 0,0856 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{18}H_{22}N_2S_4O_2 . H_2SO_4$:
C	41,22	—	—	—	41,37 %
H	4,68	—	—	—	4,59 „
N	—	5,23	—	—	5,36 „
S	—	—	30,72	—	30,65 „
SO_3	—	—	—	15,34	15,32 „

Wird dieser Ester durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, so wird anscheinend das nicht weiter untersuchte und wenig beständige

Paraamidothiophenol

gebildet; wenigstens giebt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Verseifungsproduktes mit Bleiacetat einen gelben flockigen Niederschlag wie andere Thiophenole. Die Analyse des erhaltenen Bleisalzes ergab indessen nur annähernd auf die Formel des Paraamidothiophenolbleies stimmende Zahlen.

4. Ueberführung des Monoacetylparaphenylendiamins in p-Acetamidothiophenol, p-Acetamidophenyldisulfid, p-Amidophenyldisulfid, und in Dithiohydrochinon.

Monoacetylparaamidodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von G. Lustig bearbeitet.)

Monoacetylparaphenylendiamin, $NH_2 . C_6H_4NH . COCH_3$, wird durch Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung diazotirt (5 Grm. Acetylparaphenylendiamin, 7,3 Grm. 35 procent. Salzsäure, 70 Grm. Wasser, 2,3 Grm. Natriumnitrit). Trägt man sodann die erhaltene Diazolösung allmählich in eine auf 60°—70° erwärmte, verdünnte Lösung von xanthogensaurem Kalium ein, so scheidet sich sofort ein hellgelber, schnell sich dunkel färbender Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Zur Reinigung des erhaltenen

Monoacetylparaamidophenylxanthogensäureäthylesters, $C_2H_5O . CS . SC_6H_4NHCOCH_3$,

wird das Rohprodukt, das weder basische, noch saure Eigenschaften besitzt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, über Aetzkali unter einer Glocke getrocknet, in Alkohol gelöst, durch Wasser aus dieser Lösung als Brei von bräunlichen, glänzenden Blättchen wieder ausgefällt, und schliesslich in Benzol gelöst, von einer kleinen Menge hinterbleibenden Harzes abfiltrirt, und aus dieser Lösung durch Ligroin in feinen, schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 151° wieder abgeschieden. Die so erhaltene Verbindung ist nicht löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol und Aether, Eisessig und Benzol. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie gleichfalls gelöst, durch Zusatz von Wasser aber wieder abgeschieden. Beim Erhitzen aber findet vollständiger Zerfall statt.

1. 0,2064 Grm. Substanz gaben 0,3946 Grm. Kohlensäure und 0,0968 Grm. Wasser.

2. 0,1820 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 739 Mm. Druck.

3. 0,2131 Grm. Substanz gaben 0,3833 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{11}H_{13}NS_2O_2$:
C	52,14	—	—	51,60 %
H	5,21	—	—	5,10 „
N	—	5,75	—	5,50 „
S	—	—	24,76	25,12 „

Wird dieser Xanthogensäureester längere Zeit, 20 bis 30 Stunden, mit alkoholischem Kali gekocht, so findet allmählich Verseifung statt, und man erhält, unter gleichzeitigem Entweichen von Kohlenoxysulfid und Schwefelwasserstoff, nach dem Abdestilliren des Alkohols und Ansäuern mit Essigsäure, einen grauen, krystallinischen Niederschlag, der zum Theil noch aus unverändertem Xanthogensäureester, zum Theil aus dem unten näher beschriebenen Disulfide besteht. Um dieses Sulfid in das

Acetamidoparathiophenol, $C_6H_4\begin{matrix}SH\\NHCOCH_3,\end{matrix}$

überzuführen, wird dasselbe in Essigsäure gelöst, mit Zinkstaub gekocht, sodann filtrirt, und aus dem Filtrate durch Bleiacetat ein unlöslicher, dunkelrother Niederschlag ausgefällt, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol in Alkohol suspendirt und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. In der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung wird durch Wasser ein gelber Niederschlag gefällt, der in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, aus Alkohol in schönen Blättchen vom Schmelzp. 163° krystallisirt.

Das Acetamidoparathiophenol wurde nicht analysirt; es erweist sich aber als Thiophenol dadurch, dass es in Alkalien löslich ist, mit Metallen Salze bildet, und dass es in alkalischer Lösung durch rothes Blutlaugensalz wieder in das unten beschriebene Disulfid zurückverwandelt wird.

Paraacetamidophenyldisulfid $(C_6H_4(NHCOCH_3)S)_2$.

(Von G. Lustig bearbeitet.)

Die Gewinnung dieses Disulfides aus dem entsprechenden Xanthogensäureester ist bereits oben beschrieben worden. Zur

Entfernung unveränderten Xanthogensäureesters wird das Rohprodukt zunächst mit Benzol ausgezogen, und aus dieser Benzollösung der unveränderte Xanthogensäureester durch Ligroin wieder ausgefällt. Der in Benzol nicht lösliche Rückstand enthält das Disulfid, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether in hellgrauen Blättern vom Schmelp. 213°—214° gewonnen wird. Die Ausbeute beträgt 60%—65% der Theorie.

1. 0,2084 Grm. Substanz gaben 0,4367 Grm. Kohlensäure und 0,1053 Grm. Wasser.

2. 0,1315 Grm. Substanz gaben 9,02 Ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 748 Mm. Druck.

3. 0,1812 Grm. Substanz gaben 0,2532 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{16}H_{16}N_2S_2O_2$:
C	57,15	—	—	57,78 %
H	5,61	—	—	4,83 „
N	—	7,98	—	8,46 „
S	—	—	19,21	19,29 „

Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von E. B. Schmidt[1]) durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Acetanilid dargestellten Dithioacetanilid.

Beim Behandeln mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung wird das Disulfid in das Paraacetamidothiophenol,

$$C_6H_4\begin{cases}SH\\NH.COCH_3\end{cases}$$

(siehe oben) übergeführt.

Paraamidophenyldisulfid, $(C_6H_4(NH_2).S)_2$.

Zur Ueberführung des Paraacetamidophenyldisulfides in das Paraamidophenyldisulfid ist es zweckmässig, jene Verbindung nicht mit Alkalien, sondern mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen. Die Umsetzung ist beendet, wenn alles in Lösung übergegangen ist, und keine Essigsäure mehr entweicht. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das schwerlösliche Sulfat als weisser Niederschlag aus, der aus stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wurde.

---

[1]) Ber. 11, 1171.

Bestimmung der Schwefelsäure des schwefelsauren Salzes:
0,2832 Grm. Substanz gaben 0,1950 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2S_2 . H_2SO_4$:
SO_3	23,64	23,12 %.

Die durch Alkalien abgeschiedene freie Base ist ein weisser Niederschlag, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber sehr leicht zersetzlich; sie schmilzt bei 81°—82°.

Die freie Base wurde selbst nicht weiter untersucht. Sie ist aber ohne Zweifel wohl identisch mit dem von Schmidt[1]) durch Verseifen des Dithioacetanilides (siehe oben) mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Pseudodithioanilin, $C_{12}H_{12}N_2S_2$.

Wird das Paraamidophenyldisulfid diazotirt, und die erhaltene Diazolösung mit Anilin zusammengebracht, so entsteht ein schön gelber, nicht weiter untersuchter Niederschlag; mit Natronlauge erhitzt, giebt die Lösung der Diazoverbindung eine Oxyverbindung als flockigen, gelben Niederschlag, der bei 150°—151° schmilzt.

Beim Behandeln mit xanthogensaurem Kalium endlich entsteht ein nicht krystallisirendes, leicht zersetzliches Oel, das durch alkoholisches Kali verseift, eine gelbrothe Masse giebt, die durch Salzsäure zerlegt und aus Alkohol schnell umkrystallisirt, das

Dithiohydrochinon, $C_6H_4(SH)_2$,

in farblosen, schönen Blättchen vom Schmelzp. 98° bildet. Das Dithiohydrochinon ist sublimirbar, oxydirt sich aber leicht an der Luft, noch schneller aber bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, zu einem Polysulfide (siehe unten), das beim Schmelzen mit Aetzkali durch Reduction wieder in das Thiohydrochinon zurückverwandelt wird (siehe unten).

Analyse:

0,0807 Grm. Substanz gaben 0,2664 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_6S_2$:
S	45,39	45,11 %.

Wie es scheint, ist diese Verbindung identisch mit dem von Körner und Monselise[2]) aus Parabenzolsulfosäurechlorid beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Thiohy-

[1]) Ber. 11, 1171. [2]) Das. 9, 584.

drochinon. Jedenfalls ist diese Bildungsweise des Thiohydrochinons aus dem Paraamidophenyldisulfid eigenthümlich, da man zunächst auch die Entstehung eines Disulfides wieder erwarten sollte.

Paraphenylendisulfid ($C_6H_4S_2$).

Diese Verbindung entsteht durch Oxydation des Dithiohydrochinons bei der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder von alkalischer Ferricyankaliumlösung, und ist unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln, sowie auch in concentrirten Säuren. Sie kann daher zum Zwecke der Analyse nur durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Eisessig gereinigt werden. Die Verbindung verkohlt auf 300° erhitzt, ohne zu schmelzen.

0,2190 Grm. Substanz gaben 0,7307 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4S_2$:
S	45,82	45,71 %.

Diesem Disulfide kommt jedenfalls wohl eine höhere Molekularformel als $C_6H_4S_2$ zu. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird es wieder zu Dithiohydrochinon reducirt, das nach dem Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure als weisser Niederschlag gefällt, und aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, farblosen Tafeln von unangenehmem Geruch gewonnen wird.

5. Ueberführung des Dimethylparaphenylendiamins in Dimethylparaamidothiophenol.

Dimethylparaamidodiazobenzolchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von G. Schecker.)

Lässt man eine durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Dimethylparaphenylendiamin erhaltene Lösung von Dimethylparaamidodiazobenzolchlorid zu einer auf 70° erwärmten wässrigen Lösung von xanthogensaurem Kalium langsam hinzufliessen, so entsteht unter Stickstoffentwickelung ein sich schnell dunkel färbendes Oel, das mit Aether ausgeschüttelt, und nach dem Verdunsten des Aethers zu seiner Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wird. Wird die so erhaltene dunkelrothe Lösung mit Aether wiederholt durchgeschüttelt, so geht der entstandene Xanthogensäureester

in die ätherische Lösung über, während die Verunreinigungen von der Säure zurückgehalten werden. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten den entstandenen

Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylester,

$$C_2H_5OCSSC_6H_4N(CH_3)_2,$$

als ein hellgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Die erhaltenen Krystalle werden sorgfältig abgepresst, und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es scheiden sich grosse, hellgelb gefärbte Krystalle aus, die in Wasser unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, und bei 54,5° schmelzen.

1. 0,2334 Grm. Substanz gaben 0,4693 Grm. Kohlensäure und 0,1357 Grm. Wasser.

2. 0,4135 Grm. Substanz gaben 22,0 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 25,5° und 754 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{11}H_{15}NS_2O$:
C	54,84	—	54,72 %
H	6,46	—	6,22 „
N	—	5,87	5,81 „

Der Ester besitzt schwach basische Eigenschaften, und löst sich in Säuren unter Bildung von Salzen auf, aus denen jedoch durch Zusatz von viel Wasser die Base in Form eines Pulvers wieder ausgeschieden wird.

Die Ausbeute an diesem Xanthogensäureester beträgt 55% der Theorie. Durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali, Natriumsulfid, Ammoniak, oder am besten Anilin, wird der Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylester verseift, und in Tetramethylamidophenyldisulfid,

$$(C_6H_4N(CH_3)_2S)_2$$

übergeführt. (Die näheren Angaben über die Gewinnung dieses Disulfides, sowie seine Eigenschaften siehe unten.)

Wird das Disulfid mit Zinn und Salzsäure behandelt, so wird es zu

Dimethylparaamidothiophenol, $C_6H_4 . N(CH_3)_2 . SH$,

reducirt, das durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff zunächst entzinnt, dann aus dem zur Trockne gebrachten salzsauren Salze durch Sodalösung abgeschieden, und mit Aether ausgeschüttelt wird. Zur weiteren Reinigung wird das nach dem

Verdunsten des Aethers hinterbleibende gelbe Oel in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat in das Bleisalz übergeführt, welches zunächst als voluminöse, blutkuchenartige Masse erhalten wird, die langsam beim Stehen, schnell beim Kochen mit Alkohol in mennigfarbene Krystallblättchen übergeht. Wird dieses Bleisalz in wasserfreiem Aether suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das entstandene Schwefelblei abfiltrirt, und der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand destillirt, so geht bei 259°—260° das Dimethylamidothiophenol als hellgelbe Flüssigkeit über. Allerdings aber ist eine jede Destillation, auch im luftverdünnten Raume und in Wasserstoffstrom, mit grossen Verlusten verbunden. Der so erhaltene Körper erstarrt in einer Kältemischung, und schmilzt bei 28,5°.

1. 0,2652 Grm. Substanz gaben 0,6092 Grm. Kohlensäure und 0,1800 Grm. Wasser.

2. 0,4387 Grm. Substanz gaben 38,85 Ccm. feuchten Stickstoff bei 26° und 758 Mm. Druck.

3. 0,2553 Grm. Substanz gaben 0,3898 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_8H_{11}NS$:
C	62,65	—	—	62,69 %
H	7,54	—	—	7,20 „
N	—	9,11	—	9,17 „
S	—	—	20,98	20,93 „

Die Verbindung ist identisch mit dem von Merz und Weith[1]) aus dem Dithiodimethylanilin oder Tetramethylamidophenyldisulfide durch Reduction erhaltenen Dimethylamidothiophenol (siehe unten). Dasselbe zeigt einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch, und oxydirt sich an der Luft sehr leicht wieder zum Dithiomethylanilin.

Tetramethylamidophenyldisulfid, $(C_6H_4.N(CH_3)_2.S)_2$.

Beim Erhitzen mit Alkalien, oder am besten mit einer alkoholischen Lösung von Anilin auf 200°, wird, wie schon erwähnt, der Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylester verseift, und in das Tetramethylamidophenyldisulfid übergeführt. Daneben entsteht symmetrischer Diphenylsulfoharnstoff. Die Umsetzung verläuft mithin nach folgender Gleichung:

[1]) Ber. 19, 1575.

$$2C_2H_5OCSSC_6H_4N(CH_3)_2 + 4C_6H_5NH_2 =$$
$$(C_6H_4N(CH_3)_2S)_2 + 2CS(NHC_6H_5)_2 + 2C_2H_5OH + H_2.$$

Das erhaltene Reactionsprodukt scheidet auf Zusatz von wenig Wasser einen festen Körper aus, der abfiltrirt und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt wird. Nach nochmaligem Auflösen in wenig concentrirter Salzsäure, Ausscheiden mittelst Natronlauge, und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Disulfid in gelben, lebhaft glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 118° erhalten. Dieselben erwiesen sich als identisch mit dem von Merz und Weith[1]) bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Dimethylanilin erhaltenen Dithiodimethylanilin.

Die Verbindung ist nur so schwach basisch, dass aus ihrer Lösung in Säuren durch viel Wasser die freie Base wieder abgeschieden wird.

Die Identität der Verbindung wurde überdies noch durch die Analyse festgestellt:

1. 0,2085 Grm. Substanz gaben 0,4817 Grm. Kohlensäure und 0,1324 Grm. Wasser.

2. 0,2053 Grm. Substanz gaben 16,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 750 Mm. Druck.

3. 0,1316 Grm. Substanz gaben 0,2056 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{16}H_{20}N_2S_2$:
C	63,01	—	—	63,10 %
H	7,06	—	—	6,58 „
N	—	9,28	—	9,23 „
S	—	—	21,46	21,07 „

Durch Zinn und Salzsäure wird, wie schon Merz und Weith a. a. O. mittheilen, das Dithiodimethylanilin zum Dimethylamidothiophenol (siehe oben) reducirt.

Der bei der Verseifung des Dimethylparaamidophenylxanthogensäureäthylesters neben dem Dithiodimethylanilin entstehende Diphenylsulfoharnstoff verbleibt nach dem Auskrystallisiren der ersteren Verbindung in der alkoholischen Mutterlauge, und kann durch fractionirte Destillation der Lösung, sowie darauffolgendes Umkrystallisiren des erkalteten festen Destillates aus Alkohol in glänzend weissen Nadeln vom Schmelzp. 144°

[1]) Ber. **10**, 1571.

gewonnen werden. Die Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem symmetrischen Diphenylsulfoharnstoff.

6. Ueberführung des Amidoazobenzols in Azobenzoldisulfid.

Azobenzoldiazosulfat und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von R. Ehrhardt.)

Pastenförmiges Amidoazobenzolsulfat des Handels wird mit salpetrigsaurem Natrium diazotirt. Lässt man sodann eine wässrige Lösung des erhaltenen Diazosulfates auf eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von xanthogensaurem Kalium einwirken, so bildet sich unter Stickstoffentwickelung der

Azobenzolxanthogensäureäthylester,

$C_2H_5OCS.SC_6H_4N_2.C_6H_5$.

Derselbe bildet zunächst eine wachsartige Masse, wird aber nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin in prächtig zinnoberrothen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 65° gewonnen.

1. 0,1797 Grm. Substanz gaben 0,3941 Grm. Kohlensäure und 0,0767 Grm. Wasser.

2. 0,1937 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 746 Mm. Druck.

3. 0,1312 Grm. Substanz gaben 0,2059 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{15}H_{14}N_2S_2O$:
C	59,81	—	—	59,69 %
H	4,74	—	—	4,65 „
N	—	9,36	—	9,32 „
S	—	—	21,57	21,26 „

Durch Behandeln mit Schwefelammonium, in alkoholischer Lösung in der Wärme, wird der Azobenzolxanthogensäureäthylester in Anilin und Paraamidophenylxanthogensäureäthylester (siehe oben) zerlegt.

Wird der Azobenzolxanthogensäureäthylester mit alkoholischem Kali verseift, so wird statt des zu erwartenden, anscheinend wenig beständigen Thioazobenzols sofort das

Azobenzoldisulfid, $(C_6H_5N_2C_6H_4S)_2$, gebildet.

Um diese Verbindung völlig rein zu erhalten, ist es zweckmässig, nach beendigter Verseifung den nach dem Abdestil-

liren des Alkohols hinterbleibenden Rückstand noch kurze Zeit zur Entfernung etwa noch vorhandenen Thioazobenzols mit rothem Blutlaugensalze zu erwärmen. Das Disulfid scheidet sich als gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und in Benzollösung kurze Zeit mit Thierkohle gekocht wird. Man erhält so das Disulfid in gelb gefärbten Blättchen, vom Schmelzp. 162°.

1. 0,1832 Grm. Substanz gaben 0,4529 Grm. Kohlensäure und 0,0751 Grm. Wasser.

2. 0,1784 Grm. Substanz gaben 20,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 748 Mm. Druck.

3. 0,1804 Grm. Substanz gaben 0,1952 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{24}H_{18}N_4S_2$:
C	67,42	—	—	67,55 %
H	4,55	—	—	4,23 „
N	—	13,30	—	13,17 „
S	—	—	14,88	15,07 „

Verschiedene Versuche, die angestellt wurden, um entweder durch Verseifung des Azobenzolxanthogensäureesters zu dem Thioazobenzol zu gelangen, oder diese Verbindung durch Reduction aus dem Azobenzoldisulfide darzustellen, hatten keinen Erfolg.

7. Ueberführung des Benzidins und o-Tolidins in Diphenyl-, resp. o-Ditolyldisulfhydrat.

Schwefelsaures Tetrazodiphenyl und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Benzidinsulfat — es kann zu den nachstehend beschriebenen Versuchen das in Pastenform im Handel vorkommende Salz zweckmässig verwandt werden — wird durch Behandeln mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Tetrazodiphenylsulfat umgewandelt. Lässt man die möglichst neutrale Lösung dieses Salzes in eine verdünnte (ca. 4procent.) und auf etwa 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium tropfenweise einfliessen, so entsteht zunächst ein röthlichgelber Niederschlag, der sich in der warmen Lösung unter Entweichen von Stickstoff sofort in ein braunes Oel umwandelt. Führt man diese Reaction in der Kälte aus, so gelingt es, kleine

gewonnen werden. Die Krystalle erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem symmetrischen Diphenylsulfoharnstoff.

6. Ueberführung des Amidoazobenzols in Azobenzoldisulfid.

Azobenzoldiazosulfat und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von R. Ehrhardt.)

Pastenförmiges Amidoazobenzolsulfat des Handels wird mit salpetrigsaurem Natrium diazotirt. Lässt man sodann eine wässrige Lösung des erhaltenen Diazosulfates auf eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von xanthogensaurem Kalium einwirken, so bildet sich unter Stickstoffentwickelung der

Azobenzolxanthogensäureäthylester,

$C_2H_5OCS.SC_6H_4N_2.C_6H_5$.

Derselbe bildet zunächst eine wachsartige Masse, wird aber nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin in prächtig zinnoberrothen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 65° gewonnen.

1. 0,1797 Grm. Substanz gaben 0,3941 Grm. Kohlensäure und 0,0767 Grm. Wasser.

2. 0,1937 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 746 Mm. Druck.

3. 0,1312 Grm. Substanz gaben 0,2059 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{15}H_{14}N_2S_2O$:
C	59,81	—	—	59,69 %
H	4,74	—	—	4,65 „
N	—	9,36	—	9,32 „
S	—	—	21,57	21,26 „

Durch Behandeln mit Schwefelammonium, in alkoholischer Lösung in der Wärme, wird der Azobenzolxanthogensäureäthylester in Anilin und Paraamidophenylxanthogensäureäthylester (siehe oben) zerlegt.

Wird der Azobenzolxanthogensäureäthylester mit alkoholischem Kali verseift, so wird statt des zu erwartenden, anscheinend wenig beständigen Thioazobenzols sofort das

Azobenzoldisulfid, $(C_6H_5N_2C_6H_4S)_2$, gebildet.

Um diese Verbindung völlig rein zu erhalten, ist es zweckmässig, nach beendigter Verseifung den nach dem Abdestil-

liren des Alkohols hinterbleibenden Rückstand noch kurze Zeit zur Entfernung etwa noch vorhandenen Thioazobenzols mit rothem Blutlaugensalze zu erwärmen. Das Disulfid scheidet sich als gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt und in Benzollösung kurze Zeit mit Thierkohle gekocht wird. Man erhält so das Disulfid in gelb gefärbten Blättchen, vom Schmelzp. 162°.

1. 0,1832 Grm. Substanz gaben 0,4529 Grm. Kohlensäure und 0,0751 Grm. Wasser.

2. 0,1784 Grm. Substanz gaben 20,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 748 Mm. Druck.

3. 0,1804 Grm. Substanz gaben 0,1952 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{24}H_{18}N_4S_2$:
C	67,42	—	—	67,55 %
H	4,55	—	—	4,23 „
N	—	13,30	—	13,17 „
S	—	—	14,88	15,07 „

Verschiedene Versuche, die angestellt wurden, um entweder durch Verseifung des Azobenzolxanthogensäureesters zu dem Thioazobenzol zu gelangen, oder diese Verbindung durch Reduction aus dem Azobenzoldisulfide darzustellen, hatten keinen Erfolg.

7. Ueberführung des Benzidins und o-Tolidins in Diphenyl-, resp. o-Ditolyldisulfhydrat.

Schwefelsaures Tetrazodiphenyl und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Benzidinsulfat — es kann zu den nachstehend beschriebenen Versuchen das in Pastenform im Handel vorkommende Salz zweckmässig verwandt werden — wird durch Behandeln mit salpetrigsaurem Natron und Salzsäure in Tetrazodiphenylsulfat umgewandelt. Lässt man die möglichst neutrale Lösung dieses Salzes in eine verdünnte (ca. 4procent.) und auf etwa 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium tropfenweise einfliessen, so entsteht zunächst ein röthlichgelber Niederschlag, der sich in der warmen Lösung unter Entweichen von Stickstoff sofort in ein braunes Oel umwandelt. Führt man diese Reaction in der Kälte aus, so gelingt es, kleine

Mengen der zuerst entstandenen festen Verbindung zu isoliren, die sich in Alkohol und Aether leicht löst, und beim Verdunsten dieser Lösungsmittel als orangefarbene, krystallinische Masse zurückbleibt. Diese Verbindung ist aber so leicht zersetzlich, dass schon bei der Bildung von nur 1—2 Grm. derselben auch in der Kälte und in Wasser eine gewaltsame Explosion eintritt. Es ist deswegen nicht möglich, dieses erste Reactionsprodukt näher zu untersuchen.

Das aus diesem vorübergehend entstandenen Körper bei 70° in glatter Weise sich bildende Oel wird beim Erkalten fest, und kann leicht nach dem Abgiessen der wässrigen Flüssigkeit in Benzol gelöst werden. Zur weiteren Reinigung wird sodann die Benzollösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, und das Benzol abdestillirt. Das hinterbleibende braune Oel, das jedenfalls wohl den Aethylxanthogensäureester des Diphenyls darstellt, kann weder zum Krystallisiren gebracht, noch unzersetzt destillirt werden; und es bleibt daher nur übrig, das so erhaltene Rohprodukt zum Zwecke seiner Ueberführung in das Thiophenol sofort zu verseifen. Diese Verseifung geschieht am besten durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Oeles mit Aetzkali. Nach mehrstündigem Erhitzen wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, und mit Salzsäure angesäuert. Es entweicht Kohlenoxysulfid, und wird ein dicker, brauner Niederschlag gefällt, der zu seiner ferneren Reinigung nochmals in Alkali gelöst, und mit Knochenkohle gekocht wird. Der aus der abfiltrirten Lösung durch Salzsäure neuerdings gefällte, heller gefärbte Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, in heissem Alkohol gelöst, und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser rein weiss wieder ausgefällt. Wird dieser Niederschlag mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man das

Diphenyldisulfhydrat, $\begin{matrix} C_6H_4.SH \\ | \\ C_6H_4.SH \end{matrix}$,

in glänzenden, silberweissen Blättchen vom Schmelzp. 176°. Der Körper erwies sich als völlig identisch mit dem von Gabriel und Deutsch[1]) durch Reduction des Diphenyldisulfon-

[1]) Ber. 13, 390.

säurechlorides erhaltenen Diphenyldisulfhydrat. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie.

Versuche, durch Oxydation des Diphenyldisulfhydrates etwa zu einem Disulfide zu gelangen, hatten keinen Erfolg. Zwar entsteht sowohl durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft schon auf die alkoholische Lösung des Diphenyldisulfhydrates, und noch schneller auf die alkalische Lösung, ein in Alkohol unlösliches, amorphes, farbloses Pulver; und die gleiche Verbindung wird auch augenblicklich erhalten bei der Einwirkung von Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat. Aber das erhaltene Oxydationsprodukt, das beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt, ohne zu schmelzen, ist in keinem der üblichen Lösungsmittel, und ebenso wenig auch in Anilin oder in Nitrobenzol löslich, und widersteht ebenso auch der Einwirkung aller Reductionsmittel. Erst nach langem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden Spuren von Diphenyldisulfhydrat zurückgebildet. Von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers musste daher abgesehen werden.

Diphenyldithiodimethyläther, $\begin{matrix} C_6H_4.SCH_3 \\ | \\ C_6H_4.SCH_3 \end{matrix}$.

Dieser entsteht beim Einleiten von Chlormethyl in die alkoholische Lösung von Diphenyldisulfhydrat (1 Mol.) und Aetzkali (2 Mol.), oder beim Erhitzen dieser Lösung mit Jodmethyl (2 Mol.). Es scheiden sich nach kurzer Zeit reichliche Mengen eines krystallinischen Niederschlages aus, der abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält den Aether so in zarten, schwach gelblich getärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 184°.

Die Analyse, die durch Erhitzen der Substanz mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumchromat vorgenommen wurde, ergab Folgendes:

0,1745 Grm. Substanz gaben 0,4364 Grm. Kohlensäure und 0,0964 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$:
C	68,20	68,25 %
H	6,13	5,70 „

Mit dem Ergebnisse dieser Analyse steht auch im Einklange, dass diese Verbindung als neutraler Aether sich in

Kalilauge nicht auflöst, und in alkoholischer Lösung die für die Mercaptane charakeristische Fällung mit Bleiacetat nicht giebt.

Diphenyldithiodiäthyläther, $\begin{matrix} C_6H_4 . SC_2H_5 \\ | \\ C_6H_4 . SC_2H_5 \end{matrix}$.

Der Diäthyläther entsteht in ganz analoger Weise wie der Dimethyläther, beim Erhitzen einer alkoholisch-alkalischen Lösung des Diphenyldisulfhydrates mit Bromäthyl. Die alsbald ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, und so schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 135° gewonnen. Die auch in Aether und Benzol lösliche Verbindung ist unlöslich in Kalilauge, und giebt mit Bleiacetat keine Fällung, verhält sich aber ganz wie der neutrale Dimethyläther.

0,2260 Grm. Substanz gaben 0,5824 Grm. Kohlensäure und 0,1430 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}S_2$:
C	70,39	70,03 %
H	7,03	6,58 „

Es ist eigenthümlich, dass, während die Bildung dieser Alkyläther des Diphenyldisulfhydrates so leicht erfolgt — erheblich leichter z. B. als die Bildung des Aethyläthers des Thiophenols, der sich erst beim Erhitzen des Thiophenolnatriums mit Jodäthyl auf 120° bildet — die Bildung von Säureestern, durch Behandeln des Diphenyldisulfhydrates mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid, nicht möglich war.

Tetrazoditolylsulfat und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von W. Holtzapfel.)

Die Ueberführung des Orthotolidins in das Orthoditolyldisulfhydrat erfolgt in gleicher Weise wie die Bildung des Diphenyldisulfhydrates aus dem Benzidin.

Pastenförmiges o-Tolidinsulfat des Handels wird zunächst durch Natriumnitrit diazotirt, und die erhaltene Lösung der Tetrazoverbindung sodann tropfenweise zu einer auf 70°—75° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium hinzugefügt. Es bildet sich auch hier zunächst ein gelber Nieder-

schlag, der sich aber sofort unter Entweichen von Stickstoff in ein braunes Oel umwandelt. Eine Isolirung des Zwischenproduktes ist wiederum wegen der grossen Explosionsfähigkeit desselben nicht möglich.

Das Rohprodukt wird in Benzol gelöst, mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen; die Benzollösung durch Chlorcalcium getrocknet, und das Benzol abdestillirt. Da das hinterbleibende dickflüssige, braune Oel nicht unzersetzt destillirt werden kann, auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, so wurde es sofort durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rohprodukt wird sodann zu seiner Reinigung in Wasser gelöst, von einem ungelösten Rückstande abfiltrirt, durch Ansäuern mit Essigsäure zunächst als gelbbrauner Niederschlag ausgefällt, dann aber durch Erhitzen der alkalischen Lösung mit Knochenkohle gereinigt, und nun durch Essigsäure als schwach gelblicher Niederschlag erhalten. Da indessen beträchtliche Mengen des entstandenen

o-Ditolyldisulfhydrates, $\begin{matrix} C_6H_3(CH_3).SH \\ | \\ C_6H_3(CH_3).SH' \end{matrix}$

noch in der Lösung verbleiben, so ist es zweckmässig, das Filtrat von dem erhaltenen Niederschlage mit Bleiacetat zu versetzen, wodurch das Bleisalz als gelbbrauner Niederschlag ausgefällt wird. Dasselbe wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, in Alkohol aufgeschlämmt, und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Das aus der erwärmten Lösung abgeschiedene Bleisulfid wird abfiltrirt, und aus der mit Wasser verdünnten alkoholischen Lösung das Ditolyldisulfhydrat schliesslich in schönen, gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 113° erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie auch in Kalilauge, und giebt mit Bleiacetat einen dunkelgelben Niederschlag.

0,2062 Grm. Substanz gaben 0,5169 Grm. Kohlensäure und 0,1155 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{14}S_2$:
C	68,36	68,25 %
H	6,22	5,70 „ .

Das o-Ditolyldisulfhydrat wird schon durch den Sauerstoff der Luft in ein nicht weiter untersuchtes unlösliches, beim

Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlendes Oxydationsprodukt übergeführt. Bei der Einwirkung von Brom- oder Jodmethyl auf die alkalische Lösung des o-Ditolyldisulfhydrates entsteht alsbald ein reichlicher Krystallbrei, der aus Alkohol umkrystallisirt, zarte, buschartig vereinigte Nädelchen vom Schmelzp. 118° bildet, die in Kalilauge unlöslich sind, und mit Bleiacetat keinen Niederschlag geben. Offenbar liegt hier der neutrale Methyläther des o-Ditolyldisulfhydrates vor. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

8. Ueberführung des α- und β-Naphtylamins, sowie der Naphtylaminsulfonsäuren in die entsprechenden Mercaptane.

α-Diazonaphtalinchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Süllwald.)

Lässt man α-Diazonaphtalinchlorid auf xanthogensaures Kalium einwirken, so entsteht der α-Naphtylester der Xanthogensäure als eine dunkel gefärbte, eigenthümlich riechende, schwerflüssige Masse, die zunächst zur Entfernung nebenbei entstandenen α-Naphtols in ätherischer Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt, dann nach dem Abdestilliren des Aethers sofort durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift wird. Nach beendigter Umsetzung wird der Alkohol abdestillirt, vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert, und das erhaltene schmutziggelbe Produkt mit Wasserdämpfen übergetrieben, nachdem vorher Zinkstaub zur Reduction etwa entstandenen Naphtyldisulfides zur sauren Lösung hinzugefügt. Das

α-Naphtylsulfhydrat, $C_{10}H_7SH$,

wird auf diese Weise als ein farbloses, widerlich riechendes Oel erhalten, das unter Zersetzung bei 285° siedet. (Die Ausbeute beträgt 35%—40% des angewandten Naphtylamins.) In alkoholischer Lösung giebt das α-Thionaphtol mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag, und oxydirt sich beim längeren Stehen an der Luft zu α-Naphtyldisulfid. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schmutziggrüner Farbe gelöst; auf der Haut ruft es Blasen hervor. Die Verbindung ist identisch

mit dem von Schertel[1]) und von Maikopar[2]) untersuchten α-Thionaphtol.

α-Naphtyldisulfid, $(C_{10}H_7.S)_2$.

Das α-Naphtylsulfhydrat wird leicht, schon durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak oder mit verdünnter Natronlauge, in das α-Naphtyldisulfid übergeführt. Das Disulfid krystallisirt aus Alkohol in länglichen Blättchen, aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 91°.

0,1950 Grm. Substanz gaben 0,2930 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2$:
S	20,65	20,15 %

Beim Behandeln mit reducirenden Mitteln wird das α-Naphtylsulfhydrat zurückgebildet.

α-Naphtylsulfid, $(C_{10}H_7)_2S$.

Nach den Angaben von Schertel (a. a. O.) soll das aus α-Naphtolsulfonsäurechlorid durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure erhaltene α-Thionaphtol bei 285° unzersetzt destilliren. Allerdings geht auch anfangs bei dieser Temperatur eine kleine Menge des Thionaphtols unverändert über, dann aber tritt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zersetzung ein, und die Temperatur sinkt schnell. Erhitzt man nun so lange, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufhört, so geht eine kleine Menge eines gelben, in der Vorlage krystallinisch erstarrenden Oeles über. Werden diese Krystalle, oder das in dem Kolben verbliebene schwarz gefärbte Rohprodukt, in Benzol gelöst, und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt, so erhält man reinweisse Nadeln vom Schmelzp. 107°, die in Eisessig und Benzol leicht löslich, in Alkohol schwer löslich sind.

0,2002 Grm. Substanz gaben 0,1683 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}S$:
S.	11,57	11,20 %

Es hat sich also hier in der That α-Naphtylsulfid nach folgender Gleichung gebildet:

$$2C_{10}H_7.SH = (C_{10}H_7)_2S + H_2S.$$

[1]) Ann. Chem. **132**, 91.
[2]) Z. Chem. **1869**, 711.

Dieselbe Verbindung ist bereits früher von H. E. Armstrong[1]) durch Destillation von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit Schwefelcyankalium erhalten worden. (Nach den Angaben dieses Forschers soll der Schmelzp. bei 100° liegen.)

Durch Oxydation kann das α-Naphtylsulfid in α-Naphtylsulfon, $(C_{10}H_7)_2SO_2$, übergeführt werden.

Zu dem Zwecke löst man das α-Naphtylsulfid in Eisessig, erwärmt auf dem Wasserbade, und lässt eine Lösung einer berechneten Menge von Kaliumpermanganat tropfenweise hinzufliessen. Sodann wird der Eisessig zur Hälfte abdestillirt, mit Wasser verdünnt, und die erhaltene braune, harzige Masse durch Kochen der Benzollösung mit Thierkohle gereinigt. Da den so erhaltenen kleinen, zarten Nadeln noch immer harzige Nebenprodukte anhaften, so müssen dieselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzol und Abwaschen der erhaltenen Krystalle mit wenig kaltem Benzol völlig gereinigt werden. Man erhält so schliesslich das Sulfon in kleinen, harten, prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 166°, die schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol und Ligroin sind.

0,1513 Grm. Substanz gaben 0,1138 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_2$:
S	10,34	10,06 %.

Nach den Angaben von Stenhouse und Groves[1]) soll beim Erhitzen von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° neben anderen Produkten α-Naphtylsulfon erhalten werden. Ihre Angaben über den Schmelzp. (123°) dieser Verbindung weichen indessen erheblich von dem oben mitgetheilten ab.

α-Diazonaphtalinsulfonsäure und äthylxanthogensaures Kalium.

(In Gemeinschaft mit O. Süllwald bearbeitet.)

Beim Zusammenbringen einer Lösung von α-Diazonaphtalinsulfonsäure (aus Naphtionsäure und Natriumnitrit) in wenig Wasser mit einer concentrirten Lösung von xanthogensaurem Kalium findet in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen

[1]) Ber. 7, 407. [2]) Das 9, 683.

unter Stickstoffentwickelung eine Umsetzung statt, und beim Erkalten scheiden sich aus der dunkelrothen Lösung kleine, bräunliche Blättchen aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahezu farblos erhalten werden. Die Analyse des hier entstehenden

α-Xanthogennaphtalinsulfonsauren Kaliums

$C_2H_5OCSSC_{10}H_6SO_2OK$

ergab folgendes:

0,2507 Grm. Substanz gaben 0,0584 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $KC_{13}H_{11}S_3O_4$:
K	10,45	10,68 %.

Die α-Thionaphtolsulfonsäure wurde nicht dargestellt; dagegen aber ein Salz des

Naphtalinsulfonsäuredisulfides, $(C_{10}H_6(SO_3H)S)_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure, die in freiem Zustande nicht dargestellt wurde, entsteht beim Kochen des xanthogen-α-naphtalinsulfonsauren Kaliums mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Aetzkali. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird durch Essigsäure ein weingelber Niederschlag ausgefällt, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen, undeutlichen Blättchen erhalten wird.

0,2436 Grm. Substanz gaben 0,0766 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $K_2C_{20}H_{12}S_4O_6$:
K	14,12	14,06 %.

Mit Bleiacetat versetzt giebt die Lösung des Kaliumsalzes einen weissen, in Wasser leicht löslichen, amorphen Niederschlag des Bleisalzes.

Beim Behandeln mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird das Kaliumsalz des Disulfides anscheinend in das Zinksalz der α-Thionaphtolsulfonsäure übergeführt; das Salz wurde aber nicht weiter untersucht; und ebenso wenig die freie α-Thionaphtolsulfonsäure, die ausserordentlich leicht sich zu oxydiren scheint, dargestellt (vergl. die Eigenschaften der β-Thionaphtolsulfonsäure).

β-Diazonaphtalinchlorid und äthylxanthogensaures Kalium.

(Nach Versuchen von O. Süllwald.)

Beim langsamen Eintragen einer nur schwach sauren Lösung von β-Diazonaphtalinchlorid (erhalten durch Einwirken

von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung von β-Naphtylamin) in eine auf 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium scheidet sich unter Entwicklung von Stickstoff ein schwarzes, schwerflüssiges, durch einen festen rothgefärbten Körper verunreinigtes Oel ab, dessen Reinigung nicht möglich, und das daher sofort durch alkoholisches Kali verseift wird. In der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebenen, mit Wasser versetzten, und vorsichtig angesäuerten Lösung erzeugt Bleiacetat sofort einen gelben Niederschlag, ein Zeichen, dass ein Thiophenol in der Lösung enthalten. Der grösste Theil des Rückstandes aber besteht aus

β-Naphtyldisulfid, $(C_{10}H_7S)_2$,

das sich sofort durch Oxydation des zuerst entstandenen β-Naphtylsulfhydrates gebildet hat.

Zur Gewinnung des

β-Naphtylsulfhydrates, $C_{10}H_7.SH$,

wird das bei der Verseifung des Xanthogensäureesters erhaltene Rohprodukt mehrere Stunden mit Zinkstaub und Salzsäure gekocht, und das erhaltene β-Thionaphtol mit Alkohol ausgezogen. Dasselbe krystallisirt aus ätherischer Lösung in kleinen, unscheinbaren Blättchen vom Schmelzp. 75°, und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv dunkelgrüner Farbe auf. Es besitzt einen widerlichen, lang anhaftenden Geruch, und ist identisch mit dem von Maikopar[1]) und von Billeter[2]) untersuchten β-Thionaphtol.

Werden berechnete Mengen einer alkalischen Lösung von β-Thionaphtol und von Diazobenzolsulfonsäure unter guter Kühlung zusammengebracht, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist, indessen nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die Analyse dieser sehr leicht zersetzlichen Verbindung ergab Zahlen, welche angenähert mit den für die Formel eines thionaphtolazobenzolsulfonsauren Natrons,

$SH.C_{10}H_6.N{=}N.C_6H_4SO_2ONa$

geforderten Werthen übereinstimmen.

1. 0,1191 Grm. Substanz gaben 0,2324 Grm. Kohlensäure und 0,0419 Grm. Wasser.

[1]) Z. Chem. 1869, 711.

[2]) Ber. 8, 463.

2. 0,3871 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 26° und 753 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $NaC_{16}H_{11}N_2S_2O_3$:
	1.	2.	
C	53,21	—	52,42 %
H	3,89	—	3,01 „
N	—	7,78	7,67 „.

Wird die Lösung des Natriumsalzes angesäuert und aufgekocht, so zerfällt dieses Salz unter Entweichen von Stickstoff in β-Thionaphtol und phenolsulfonsaures Natron.

β-Naphtyldisulfid, $(C_{10}H_7S)_2$.

Das Hauptprodukt der Verseifung des durch Einwirkung von β-Diazonaphtalinchlorid auf xanthogensaures Kalium erhaltenen Xanthogensäureesters ist, wie schon erwähnt, das β-Naphtyldisulfid, das durch sofortige weitere Oxydation des vorher entstandenen β-Thionaphtols sich bildet. Die Verseifung kann am besten durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, oder aber auch beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure, oder mit einer alkoholischen Lösung von Anilin bewirkt werden. Im letzteren Falle entsteht nebenher Diphenylthioharnstoff, $CS(NHC_6H_5)_2$. In reinem Zustande ist das β-Naphthyldisulfid völlig geruchlos, und bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 136°—137°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

1. 0,1255 Grm. Substanz gaben 0,3460 Grm. Kohlensäure und 0,0534 Grm. Wasser.

2. 0,0957 Grm. Substanz gaben 0,1439 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2$:
	1.	2.	
C	75,19	—	75,43 %
H	4,73	—	4,40 „
S	—	20,68	20,17 „

Die Verbindung ist identisch mit dem von Billeter[1]) aus dem β-Naphtylrhodanide $C_{10}H_7.SCN$ durch Behandeln mit Natriumamalgam erhaltenen β-Naphtyldisulfide, wenn auch nach Billeters Angabe der Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 132°, liegt.

Durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird das

[1]) Ber. 8, 463.

β-Naphtyldisulfid, wie schon erwähnt, leicht zum β-Naphtylsulfhydrat, $C_{10}H_7SH$, reducirt.

β-Diazonaphtalinsulfonsäure und äthylxanthogensaures Kalium.

(Von O. Süllwald untersucht.)

Lässt man eine concentrirte wässrige Lösung von β-Diazonaphtalinsulfosäure (aus β-Naphtylamin-β-monosulfosäure) auf eine concentrirte Lösung von xanthogensaurem Kalium einwirken, so tritt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wird. Beim Erkalten scheiden sich kleine, farblose, glänzende Blättchen von

β-Xanthogennaphtalinsulfonsaurem Kalium

$C_2H_5O.CS.SC_{10}H_6SO_2OK$

aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser völlig rein erhalten werden. (Die Ausbeute beträgt 40% der angewandten Diazonaphtalinsulfonsäure.)

1. 0,1664 Grm. Substanz gaben 0,2628 Grm. Kohlensäure und 0,0466 Grm. Wasser.
2. 0,1417 Grm. Substanz gaben 0,2737 Grm. Baryumsulfat.
3. 0,1429 Grm. Substanz gaben 0,0338 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für $KC_{13}H_{11}S_2O_4$:
	1.	2.	3.	
C	43,07	—	—	42,58 %
H	3,11	—	—	3,01 „
S	—	26,55	—	26,25 „
K	—	—	10,62	10,68 „

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kaliumsalz beim Erwärmen mit blauer Farbe auf.

β-Thionaphtolsulfonsäure.

Die freie Säure kann nicht gewonnen werden, weil sie sich ausserordentlich leicht an der Luft oxydirt. Auf folgende Weise kann aber ihr Zinksalz dargestellt werden.

Erhitzt man das β-xanthogennaphtalinsulfonsaure Kalium mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Aetzkali ungefähr eine Stunde lang, so scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols, und beim Ansäuern mit Essigsäure, ein grauweisser

Niederschlag aus, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine farblose, scheinbar krystallinische Masse bildet, und das Kaliumsalz des β-Naphtalinsulfonsäuredisulfides (siehe unten) darstellt. Erhitzt man dieses Kaliumsalz einige Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten das

β-thionaphtolsulfonsaure Zink, $(C_{10}H_6(SH)SO_3)_2Zn$,

in ausserordentlich glänzenden, durchsichtigen Schuppen ab, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich sind.

0,2447 Grm. Substanz gaben 0,0463 Grm. Zinksulfid.

	Gefunden:	Berechnet für $ZnC_{20}H_{14}S_4O_6$:
Zn	12,67	11,97 %.

Mit Bleiacetat giebt die wässrige Lösung des Salzes einen orangefarbenen Niederschlag. Von concentrirter Schwefelsäure wird es, wie alle Abkömmlinge der β-Thionaphtolsulfonsäure, mit intensiv blauer Farbe gelöst.

β-Naphtalinsulfonsäuredisulfid $(C_{10}H_6(SO_2OH)S)_2$.

Die Gewinnung des Kaliumsalzes dieses Disulfides ist bereits oben erwähnt. Um aus diesem Salze das Disulfid selbst zu gewinnen, wird das Kaliumsalz kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, und die tiefrothviolette Lösung so weit im Vacuum eingedampft, bis sich eine genügende Menge einer braunweissen Substanz abgeschieden hat. Dieselbe erweist sich noch als kaliumhaltig, und muss daher noch einmal mit verdünnter Salzsäure erwärmt werden. Man erhält auf diese Weise das Disulfid in fast farblosen, wenig ausgebildeten Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1991 Grm. Substanz gaben 0,3834 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_4O_6$:
C	26,47	26,84 %.

Die Analyse des schon mehrfach erwähnten Kaliumsalzes, $(C_{10}H_6(SO_3K)_2S)_2$, ergab folgende Zahlen:

1. 0,1461 Grm. Substanz gaben 0,2454 Grm. Baryumsulfat.
2. 0,1677 Grm. Substanz gaben 0,2848 Grm. Baryumsulfat.
3. 0,2302 Grm. Substanz gaben 0,0711 Grm. Kaliumsulfat.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$K_2C_{20}H_{12}S_4O_6$:
S	23,09	23,34	—	23,12 %
K	—	—	13,87	14,11 „

Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat versetzt, so fällt das

Bleisalz $(C_{10}H_6S.SO_3)_2.Pb$

als weisser, amorpher, nur wenig in Wasser löslicher Niederschlag aus.

Die Analyse ergab folgendes:

0,1682 Grm. Substanz gaben 0,0754 Grm. Bleisulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $PbC_{20}H_{12}S_4O_6$:
Pb	30,61	30,29 %.

Ueber die Einwirkung von Jodoform, Methylenjodid und Jod auf Natriumisobutylat;

von

A. Gorboff und A. Kessler.

1. Einwirkung des Natriumisobutylats auf Jodoform.

Bereits im Jahre 1858 zeigte Prof. A. Butlerow[1]), dass durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform Methylenjodid, Akrylsäure, $CH_2:CH.COOH$ und Aethylmilchsäure $CH_3.CH(OC_2H_5)COOH$ entstehen. Es war nun höchst wahrscheinlich, dass diese beiden in ihrem Moleküle die Gruppe C_3 enthaltenden Säuren in Folge einer auf diese oder jene Weise stattgefundenen Verbindung der Kohlenstoffgruppen des Aethylats und des Jodoforms entstanden seien. War diese Vermuthung richtig, so mussten durch Einwirkung anderer Alkoholate auf Jodoform die Homologen der Akrylsäure einerseits, und Aethersäuren der Milchsäurereihe andererseits entstehen.

Der Versuch bestätigte in der That diese Voraussetzung. Bei der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform erhielten wir[2]) Methylenjodid und Dimethylakrylsäure, $C_5H_8O_2$, die zum

[1]) A. Butlerow, Ann. Chim. **53**, (1858) 313. Ann. Chem. **114**, (1860) 204 u. **118**, (1861) 325.

[2]) A. Garboff u. A. Kessler, Mélanges phys. chim. **12**, 21.

Isobutylalkohol in demselben Verhältnisse steht, wie die Akrylsäure zum Aethylalkohol. Es kann demnach als bewiesen betrachtet werden, dass die Reaction zwischen den Alkoholaten und Jodoform eine allgemeine Reaction zur Bildung von Säuren der Akrylsäurereihe, wenigstens von bestimmter Structur, darstellt. Desto interessanter erschien die Erforschung des Mechanismus der hier vor sich gehenden Synthese, die zunächst vollkommen unerklärlich war. Wir unterwarfen daher die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Jodoform einer eingehenderen Untersuchung. Die hierbei erhaltenen Resultate bilden den Inhalt vorliegender Abhandlung. Obgleich dieselben in mancher Hinsicht die gewünschte Vollständigkeit nicht erreicht haben, indem sie keine directe Antwort auf die gestellte Frage geben, so sind wir doch zu einer Veröffentlichung derselben gezwungen, da wir an einer ferneren gemeinsamen Arbeit verhindert sind.

Gleich bei den ersten Versuchen stellte es sich heraus, dass die Reaction höchst complicirt sei, und zwar sowohl in Betreff der Anzahl, als auch der Mannigfaltigkeit der entstehenden Produkte. Ausser der Dimethylakrylsäure erhielten wir noch mehrere gesättigte Säuren und, als stetige Begleiter des Methylenjodids, hochsiedende, jodfreie, neutrale Produkte. Eine Veränderung der Reactionsbedingungen, wie z. B. eine grössere oder geringere Concentration des Alkoholats u. a., scheint auf die Zahl der entstehenden Produkte ohne Einfluss zu sein, denn ausser der Dimethylakrylsäure erhielten wir stets eine bedeutende Menge anderer Fettsäuren, sowohl höher, als niedriger siedender und hochsiedende, neutrale Verbindungen. Die Ausbeute dieser oder jener war jedoch Schwankungen unterworfen. So erhielten wir z. B. merklich mehr Dimethylakrylsäure beim allmähligen Zugiessen des Alkoholats zum Jodoform, also bei Ueberschuss des letzteren, als wenn wir das Jodoform in kleinen Quantitäten dem Alkoholat zusetzten. Die Ausbeute an Methylenjodid schwankte aber in weiteren Grenzen, und da die Gegenwart desselben die Erforschung der hochsiedenden neutralen Substanzen sehr erschwerte, und diese letzteren, wie wir dachten, vielleicht Zwischenprodukte bei der Entstehung der Dimethylakrylsäure sein würden und zur Aufklärung der Synthese derselben dienen könnten, so wählten wir

zu unserer Reaction diejenigen Bedingungen, bei denen fast gar kein Methylenjodid erhalten wurde.

Auf je 100 Grm. Jodoform nahmen wir 200 Grm. Isobutylalkohol (von Kahlbaum) und 20 Grm. metallischen Natriums (ein kleiner Ueberschuss, da auf die ganze Jodmenge in 100 Grm. Jodoform zur Bildung von Jodnatrium etwa 17,5 Grm. Natrium erforderlich sind) und verfuhren folgendermassen: zur erwärmten Lösung des Alkoholats, welches sich in einem mit einem langen Kühler verbundenen Kolben befand, wurde durch einen breithalsigen Trichter Jodoform in kleinen Quantitäten eingetragen, und der Trichter dann möglichst schnell durch einen Kork geschlossen. Die Reaction tritt sofort ein und verläuft sehr stürmisch: jede neue zugeschüttete Jodoform-Menge ruft ein Aufkochen und Aufschäumen der Flüssigkeit hervor, die theilweise durch den Kühler überdestillirt; es findet eine reichliche Ausscheidung von Jodnatrium statt, der Alkohol färbt sich zuerst gelb und nimmt zu Ende der Reaction eine dunkelbraune Färbung an. Nach dem Zufügen der abgewogenen Menge von Jodoform wurde der Kolbeninhalt noch mehrere Minuten lang auf freiem Feuer im Sieden erhalten (die hierbei übergehende Flüssigkeit wurde mit der während der Reaction überdestillirten vereinigt) und dann mit Wasser behandelt. Die entstandenen zwei Schichten wurden mittelst eines Scheidetrichters getrennt, und die alkoholische Schicht noch zweimal mit dem gleichen Volum heissen Wassers gewaschen.

Die sauren Reactionsprodukte.

Alle wässrigen Auszüge, welche Jodnatrium und die während der Reaction entstandenen Salze der organischen Säuren in Lösung enthielten, wurden vereinigt, bis auf ein geringes Volum, zur Entfernung des gelösten Isobutylalkohols und anderer etwa entstandenen neutralen Produkte, eingedampft und darauf mit einem Ueberschuss von Weinsäure überdestillirt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit nur noch eine schwach saure Reaction zeigte (hierbei musste das Wasser im Destillationsapparat mehrmals ersetzt werden). Das Destillat stellte eine klare Lösung dar, auf deren Oberfläche eine dünne Oelschicht schwamm. Dieses

Oel — der am schwierigsten sich lösende Bestandtheil des Säuregemisches — wurde abgetrennt, während die Lösung mit Soda neutralisirt wurde (um die Neutralisation zu beschleunigen, wurde zu Ende erwärmt) und zur Trockne eingedampft. Die so erhaltenen Natriumsalze wurden sodann mit Schwefelsäure zersetzt (1 Gew.-Thl. H_2SO_4 auf 1 Thl. Wasser). Hierbei muss bemerkt werden, dass die Zersetzung der trocknen Salze mit Schwefelsäure recht schwierig vor sich geht, indem ein Theil derselben in der aufschwimmenden Säureschicht gelöst bleibt; daher wurde zu der von der Natriumsulfat-Lösung abgeschiedenen Oelschicht, unter Schütteln, concentrirte Schwefelsäure so lange zugetropft, bis die Bildung des Niederschlages aufhörte. Das vom letzteren abfiltrirte Gemenge von Säuren wurde darauf der fractionirten Destillation bis zu 180° unterworfen, da bei höherer Temperatur schon Zersetzung eintrat. Der Rückstand wurde später unter vermindertem Drucke destillirt. Alles bis zu 180° Ueberdestillirte (zu dem auch die unter vermindertem Drucke (von ca. 40 Mm.) bis zu 95° erhaltenen Destillate des Rückstandes zugegossen wurden), theilte sich nach mehrmaliger Destillation mit dem Dephlegmator von Winssinger in folgende Fractionen: 1. 99°—105° (zwei Schichten), 2. 105°—153° (sehr wenig), 3. 153°—158° (Hauptmenge), 4. 158°—180° und 5. Rückstand.

Die Fraction 153°—158° konnte schon ihrem Siedepunkte und ihrem Geruche nach als die bei 155° siedende Isobuttersäure erkannt werden. Vollkommene Ueberzeugung davon gewannen wir durch die Bestimmung des Krystallisationswassers in dem durch Sättigen mit Calciumcarbonat erhaltenen Calciumsalze, welches lange, nadelförmige Krystalle darstellte.

0,5501 Grm. des durch Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,1607 Grm. oder in Procenten 29,22 Wasser, während nach der Formel $Ca(C_4H_7O_2)_2 + 5H_2O$ der Verlust 29,60% betragen müsste.

Die aus zwei Schichten bestehende Fraction 99°—105° erwies sich als ein Gemisch von Isobuttersäure und Wasser mit einem geringen Gehalt von Ameisensäure, dessen Vorhandensein durch die Reaction mit Quecksilberoxyd und die Reduction von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung und von Sublimat zu Kalomel festgestellt wurde.

Was den zwischen 158° und 180° übergegangenen Theil

anbetrifft, so scheint derselbe ein Gemisch von Dimethylakrylsäure und Isobuttersäure gewesen zu sein, da er sich mit einer bedeutenden Menge von Brom vereinigte; einer genaueren Untersuchung ist derselbe jedoch nicht unterworfen worden.

Der über 180° siedende Rückstand schied beim Abkühlen eine feste, ungesättigte Säure aus, deren Hauptmenge sich in den niederen, unter vermindertem Druck erhaltenen Fractionen befand; diese bei 40 Mm. Druck zwischen 95° und 115° übergehenden Antheile (was etwa einer Temperatur von 180° bis 215° bei normalem Drucke entspricht) schieden schon bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutende Menge der festen Säure aus.

β-Dimethylakrylsäure.

Zwischen Fliesspapier abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet dieselbe lange, glänzende, prismatische Krystalle, deren Schmelzp. bei 69,5°—70° liegt.

0,2477 Grm. der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Säure ergaben 0,5425 Grm. CO_2 und 0,1795 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_8O_2$:	Gefunden:
C	60,00	59,73 %
H	8,00	8,05 „ .

Die Analyse des Silbersalzes, welches durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Natriumsalzes der Säure erhalten wurde, ergab folgende Daten:

0,3902 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes lieferten 0,4135 Grm. CO_2, 0,1168 Grm. H_2O und 0,2035 Grm. metallisches Silber.

	Berechnet für $C_5H_7O_2Ag$:	Gefunden:
C	28,98	28,90 %
H	3,38	3,32 „
Ag	52,17	52,15 „

Diese Daten erlaubten es uns schon in unserer vorläufigen Mittheilung (s. oben) die erhaltene Säure mit der β-Dimethylakrylsäure $(CH_3)_2C=CH.COOH$ zu identificiren, die zuerst von Neubauer[1]) und darauf von v. Miller[2]) bei der Oxydation der gewöhnlichen Isovaleriansäure mittelst Kaliumper-

[1]) Neubauer, Ann. Chem. **106**, 63.
[2]) v. Miller, Das. **200**, 261.

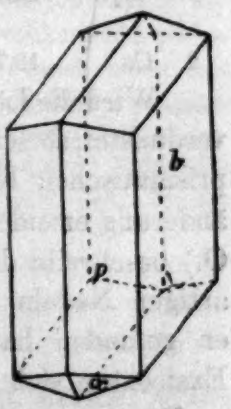
manganat und ebenso von Saytzeff und Semljanitzin[1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die β-Oxyisovaleriansäure (aus dem Allyldimethylcarbinol durch Oxydation dargestellt) erhalten worden ist. Die weitere Untersuchung hat die Richtigkeit unseres Schlusses vollkommen bestätigt. Zu diesem Zwecke hatte Herr Glinka die Freundlichkeit, einige Messungen der Krystalle der Dimethylakrylsäure auszuführen, und ausserdem haben wir das Baryum- und Calciumsalz und die Bromverbindung der Säure, die in letzter Zeit von Ustinow[2]) genauer untersucht worden sind, dargestellt.

Herr Glinka theilt uns Folgendes mit:

„Die Krystalle der Dimethylakrylsäure besitzen die Gestalt langer Prismen, deren Flächen parallel der vertikalen Axe gestreift sind; ausserdem haben die Krystalle fast in allen Fällen an Stelle des Basopinakoids trichterförmige Vertiefungen, welche fast bis zur Hälfte hineinreichen. Es ist mir gelungen, einige Angaben Haushofer's (Zeitschr. f. Kryst. 4, 570) zu bestätigen, z. B.:

$$b:p = (010)\ (110) = 123^\circ\ 40'; \quad (110)\ (1\bar{1}0) = 68^\circ;$$
$$(110)\ (\bar{1}10) = 112^\circ.$$

Die Flächen der Krystalle erwiesen sich zwar unvollkommen ausgebildet, jedoch konnte der Prismenwinkel und einige Flächen an einzelnen Krystallen bestimmt werden; Winkel, welche Haushofer nicht angiebt, habe ich an einem Krystall mit 142° 20′ und an einem anderen mit 145° bestimmt. Die letzte Form ist in der Zeichnung berücksichtigt und habe ich sie als Klinodoma angesehen (annähernd 012), indem ich die Haushofer'schen Angaben zu Grunde legte; doch muss erwähnt werden, dass ich ein Doma mit einem Winkel von 61° nicht bemerkt habe; statt der Orthodomaflächen $(1\bar{0}1)$, deren Haushofer erwähnt, beobachtete ich Pyramidenflächen (in der beigefügten Zeichnung mit x bezeichnet), deren Parameter aber nicht bestimmt werden konnte.



Der abgebildete Krystall zeichnet sich von den meisten übrigen Krystallen dieser Substanz, sowie auch von denjenigen in Haushofer's Angaben, besonders durch bedeutende Entwicklung des Klinopinakoids (010) aus. Bei anderen Krystallen sind die Pinakoidflächen (100) und (010) bedeutend schwächer entwickelt, jedoch verhältnissmässig deutlich ausgebildet."

---

[1]) Semljanitzin u. Saytzew, Ann. Chem. 197, 72.
[2]) Ustinow, J. russ. chem. Ges. 1885, 439.

Das Baryumsalz, $Ba(C_5H_7O_2)_2 + 2H_2O$, durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat unter Erwärmen dargestellt, schied sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in prismatischen, grösstentheils verwachsenen, zuweilen von einem Punkte fächerförmig ausgehenden Krystallen aus; es enthält, den vorhandenen Angaben entsprechend, zwei Mol. Krystallwasser.

0,2269 Grm. des gut zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0219 Grm.

	Gefunden:	Ber. f. $Ba(C_5H_7O_2)_2+2H_2O$:
H_2O	9,65	9,70 %.

Das Calciumsalz, $Ca(C_5H_7O_2)_2+4H_2O$, das ebenso erhalten wurde, krystallisirte beim langsamen Verdunsten seiner Lösung im Exsiccator in langen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es enthält vier Moleküle Wasser und verwittert an der Luft sehr leicht.

1. 0,2538 Grm. des zwischen Fliesspapier gut abgepressten Salzes verloren bei 100° 0,0575 Grm.

2. 0,1859 Grm. des wasserfreien Salzes gaben nach dem Glühen 0,0436 Grm. CaO.

		Gefunden:	Ber. f. $(C_5H_7O_2)_2Ca+4H_2O$:
1.	H_2O	22,65	23,22 %
			Ber. f. $(C_5H_7O_2)_2Ca$:
2.	Ca	16,75	16,81 %.

Wird die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade langsam verdunstet, so scheidet sich dasselbe in einzelnen, ziemlich grossen prismatischen Krystallen aus, die bei 100° keine Gewichtsveränderung erleiden und ihren Glanz beibehalten. Ustinow (a. a. O.) beschreibt das Calciumsalz gleichfalls als in langen, seidenartigen Nadeln krystallisirend, hält es aber für wasserfrei, da er gefunden hat, dass „bei sehr langsamem Verdunsten im Exsiccator sich das Salz in ziemlich grossen, einzelnen und zu Drusen vereinigten Krystallen ausscheidet. Beim Erwärmen auf 100° verliert das Salz nicht an Gewicht und die Krystalle behalten ihren Glanz.“ Unsere Beobachtungen stimmen, wie man sieht, mit Ustinow's Angaben nicht ganz überein; wir sind geneigt, anzunehmen, dass sich in die letzteren irgend ein Missverständniss eingeschlichen haben mag.

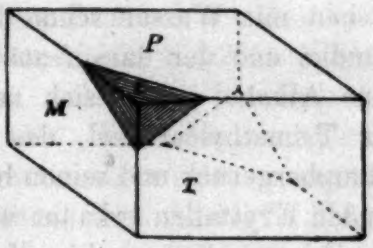
Mit Brom verbindet sich die Dimethylakrylsäure sehr leicht; wir erhielten das Additionsprodukt durch tropfenweises

Hinzufügen des Broms zu einer Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn stellte diese Verbindung schön ausgebildete, grosse Tafeln dar, über welche Hr. Glinka uns folgendes mitzutheilen die Güte hatte.

„Die bedeutendere Mehrzahl der mir übergebenen Krystalle stellte von sechs Flächen begrenzte Individuen dar, die man als eine Combination dreier Pinakoide des triklinoëdrischen Systems betrachten kann. Die Zugehörigkeit desselben zu dem genannten System ergiebt sich aus der Grösse der Winkel zwischen den Flächen *M*, *T* und *P*.

$$M:P = 81^\circ\ 47'; \quad T:P = 75^\circ\ 51'; \quad M:T = 75^\circ\ 18'.$$

Die Grösse dieser Winkel nehme ich als Basis für die Berechnung der Fundamentalwinkel des triklinoëdrischen Systems $\alpha.\beta.\gamma$ und der Axen $a:b:c$ an. Da diese Daten nur sehr ungenügende Anhaltspunkte zur Berechnung der fundamentalen krystallographischen Elemente boten, so wandte ich mich zu den Krystallen des anderen Typus, die eine Combination von 8 Flächen darstellen. Zwei derselben stumpfen die dreikantigen Winkel ab, welche der Kante $M:T = 75^\circ\ 18'$ entsprechen und derselben gegenüberliegen, so dass bei der früher beschriebenen Lage diese Flächen als einer Tetartopyramide angehörig angesehen werden können. Sie sind sehr unvollkommen ausgebildet, meist abgerundet; zuweilen ist eine derselben durch einen einspringenden dreiseitigen Winkel ersetzt, etwa eine negative Pyramide darstellend. Die auf Grund dieser Flächen erhaltenen Daten sind so unvollkommen, dass ich mich zu deren Veröffentlichung nur in Folge des Fehlens jeglicher Anhaltspunkte über das Verhältniss der Axen der genannten Verbindung entschliesse[1]):



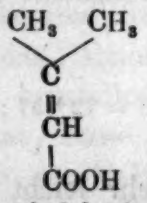
$$a:b:c = [1]:[0{,}7]:[0{,}9];$$
$$a:b = \alpha = 72^\circ\ 41'; \quad a:c = \beta = 72^\circ\ 57';$$
$$b:c = \gamma = 89^\circ\ 4'\text{“}.$$

In Aether sind die Krystalle sehr leicht löslich, etwas schwieriger in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 107° bis 108°, die Erstarrungstemperatur bei 97°, sank aber nach mehrmaligem Schmelzen. (Ustinow giebt für den Schmelzp. 105°—106° und als Erstarrungsp. 76° an.)

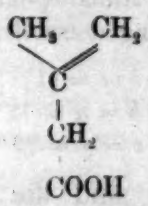
---

[1]) Die Grösse des zwischen der Tetartopyramide (*t*) und den Pyramiden *M* und *T* liegenden Winkel lässt sich annähernd auf $t:T = [117^\circ]$; $t:M = [112^\circ]$ berechnen.

Die Dimethylakrylsäure sublimirt leicht und siedet bei 194°—195°, spaltet sich aber schon bei einer um etwa 10° höher liegenden Temperatur in Kohlensäure und Isobutylen. Zur Feststellung dieser Produkte erwärmten wir die Säure im zugeschmolzenen Rohre auf 210°—220°. Nach 25 bis 30 stündigem Erwärmen stellte der Röhreninhalt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die in einer Kältemischung nicht erstarrte. Die durch Schnee und Salz gekühlte Röhre wurde geöffnet, und die hierbei entweichenden Gase in einem Gasometer gesammelt. Das Vorhandensein von Kohlensäure wurde durch Einleiten in Barytwasser constatirt, während der Kohlenwasserstoff durch auf 0° abgekühlte Jodwasserstoffsäure absorbirt wurde. Das erhaltene Jodür löste sich bei längerem Stehen mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig, und der darauf aus der wässrigen Lösung ausgeschiedene Alkohol erwies sich nach dem Trocknen über Baryt als das Trimethylcarbinol, das so leicht an dem charakterischen Kamphergeruch und seinen bei Zimmertemperatur nicht schmelzenden Krystallen erkannt werden kann. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass der Kohlenwasserstoff Isobutylen war. Die beschriebene Zersetzung der Dimethylakrylsäure stimmt mit der dieser Säure gewöhnlich zugeschriebenen Constitution überein, da, wenn man die Möglichkeit einer Umlagerung nicht in Betracht zieht, das Isobutylen und die Kohlensäure als die Spaltungsprodukte von nur zwei Säuren $C_5H_8O_2$ auftreten können, und zwar von der Struktur:



(β-Dimethylakrylsäure)



(unbekannte Säure.)

In der Reihe der Akrylsäuren ist eine solche, unter dem Einfluss hoher Temperatur vor sich gehende Spaltung, die vollkommen derjenigen der Tetrolsäure parallel wäre, unseres Wissens zum ersten Mal beobachtet worden.

Der Untersuchung der hochsiedenden Säuren stellten sich bedeutende Schwierigkeiten in den Weg. Die Rückstände der

unter gewöhnlichem Drucke ausgeführten Destillation, die über 180° siedeten, wurden unter vermindertem Drucke (bei ungefähr 40 Mm.) fractionirt, wobei zur besseren Trennung der Antheile ein ziemlich langer Dephlegmator von Würtz benutzt wurde. Trotzdem konnten keine constant siedenden Fractionen abgeschieden werden, da die Flüssigkeit unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes ziemlich gleichmässig zwischen 100° und 150° überging, wobei die niedrigsten Fractionen bis zu 115°, wie schon erwähnt, beim Stehen Dimethylakrylsäure ausschieden (die jedesmal entfernt wurde). Zuletzt waren folgende Antheile erhalten worden: 1. 100° bis 115°, 2. 115°—135°, 3. 135°—142°, 4. 142°—150° und 5. der Rückstand. In denselben Grenzen siedete auch derjenige Theil der Säuren, welcher von dem bei der Destillation der wässrigen Auszüge mit Weinsäure (siehe S. 226) erhaltenen Destillate abgetrennt worden war, wobei hier ein bedeutend grösserer Rückstand des über 150° Siedenden zurückblieb. Die einander entsprechenden Fractionen wurden zusammengegossen.[1]) Der zweite Antheil enthielt noch merkliche Mengen von Dimethylakrylsäure, während dieselbe in den beiden letzten nicht mehr vorhanden war, was durch Einwirkung von Brom festgestellt wurde. Da nun aus analytischen Daten zu ersehen war, dass wir es mit einem Gemisch von Säuren zu thun hatten, so machten wir den Versuch, dieselben durch ihre Calciumsalze zu trennen (vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass das Calciumsalz einer der Säuren in Wasser ziemlich schwer löslich war). Die Neutralisation durch frisch gefälltes Calciumcarbonat ging nur schwierig vor sich und erforderte

[1]) Bei allen den zahlreichen Destillationen unter vermindertem Drucke, die wir während unserer Untersuchung auszuführen hatten, benutzten wir den von uns bereits beschriebenen Apparat (Ber. 18, 1363), der sich in der Praxis als sehr bequem erwies. Die Destillation wurde immer, nach der Vorschrift von Würtz (Dictionn. de chim. Suppl. 667), unter Benutzung eines Kapillarrohres ausgeführt, während der Ballon, aus welchem die Flüssigkeit destillirt wurde, entweder auf dem Wasser- oder in einem Metallbade erwärmt wurde.

Zur Regulirung des Druckes benutzten wir den Regulator von L. Meyer (Ann. Chem. 165, 303); zwischen dem Regulator und dem Destillationsapparat befand sich ausserdem immer eine Glasflasche von mehreren Litern Inhalt.

anhaltendes Erwärmen, so dass wir zur Beschleunigung der Reaction etwas Calciumhydrat zusetzten. Zu unserem Erstaunen lieferten die Analysen der erhaltenen Salze ziemlich übereinstimmende Zahlen, die der Formel $C_8H_{16}O_3$ entsprachen, während die Analysen der wieder ausgeschiedenen freien Säuren weder unter einander, noch mit denen der Salze übereinstimmten. Dieser Umstand, im Zusammenhange mit der schwierigen Neutralisation der Säuren, veranlasste uns anzunehmen, dass in den sauren Produkten eine Substanz von dem Charakter eines Lactons zugegen sein müsse. Die weiteren Versuche bestätigten vollkommen diese Voraussetzung.

Die noch zurückgebliebenen Theile der Fractionen 135° bis 142° und 142°—150° wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit einer gesättigten Sodalösung behandelt, wobei der grösste Theil als aufschwimmende Schicht ungelöst blieb. Diese neutral reagirende Schicht wurde abgehoben und die alkalische Lösung zur vollständigen Entfernung der neutralen Substanz mit Aether behandelt, darauf mit Schwefelsäure versetzt und die aufschwimmende Oelschicht der Säure mit Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des Aethers auf dem Wasserbade wurde der Rückstand durch Durchleiten eines trockenen Luftstromes unter vermindertem Drucke getrocknet und dann unter 34 Mm. Druck destillirt. Das Sieden begann bei 138°, und zwischen 141°—144° ging die Hauptmasse über, welche besonders aufgefangen wurde. Dieselbe war vollkommen farblos, besass einen schwachen, an die niederen Fettsäuren erinnernden Geruch und verdickte sich merklich in einem Kältegemisch von Schnee und Kochsalz, jedoch ohne zu erstarren. Bei der Verbrennung wurden Zahlen erhalten, die mit der Formel $C_8H_{16}O_3$ ziemlich gut übereinstimmen:

0,1934 Grm. der Substanz gaben 0,4266 Grm. CO_2 u. 0,1702 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_3$:	Gefunden:
C	60,00	60,15 %
H	10,00	9,78 „

Da unter den neutralen Reaktionsprodukten sich ein Derivat des Aldehyds,

$$C_8H_{16}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OC_4H_9)COH$$

befand, so war es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass wir es mit der α-Isobutoxyisobuttersäure,

$$C_8H_{16}O_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OC_4H_9)COOH,$$

zu thun hatten. Um diese Frage zu entscheiden, erwärmten wir dieselbe mit Eisessig, da zu erwarten war, dass eine Säure von dieser Structur unter den gegebenen Bedingungen entsprechend der folgenden Gleichung zerfallen würde:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OC_4H_9)COOH + C_2H_4O_2 = C_4H_9O\,.\,OC_2H_3 + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\,.\,COOH\,.$$

Es erwies sich aber, dass die Zersetzung sehr schwierig vor sich geht: bei andauerndem Erwärmen, selbst bis zu 170°, bildete sich nur eine unbedeutende Menge von Isobutylessigester. Da wir nun befürchteten, dass bei höherer Temperatur unter dem Einflusse der Essigsäure die Oxyisobuttersäure selbst zerfallen könnte, so beschlossen wir, die Säure $C_8H_{16}O_3$ mit Jodwasserstoff zu behandeln, wobei wir aus Mangel an Material die schon mit Essigsäure erwärmte Säure benutzen mussten. Dieselbe wurde von der Essigsäure durch Destillation unter vermindertem Drucke befreit und dann mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade erwärmt. Die im Rohre entstandene ölige Schicht wurde ababgetrennt; dem Siedepunkte 116°—118° und den übrigen Eigenschaften nach erwies sie sich als Isobutyljodid. Die saure wässrige Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abdestillirt, das Destillat unter Erwärmen mit frisch gefälltem Silbercarbonat neutralisirt, von Jodsilber abfiltrirt, und das Filtrat über Schwefelsäure im Exsiccator verdunstet. Die Verbrennung des getrockneten Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0,1382 Grm. Salz gaben 0,0778 Grm. Silber.

	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$:	Gefunden:
Ag	55,38	56,29 %.

Der zu hohe Silbergehalt muss unstreitig der unvollständigen Entfernung der Essigsäure zugeschrieben werden, von einer Reinigung musste aber der geringen Menge des Salzes

wegen abgesehen werden. Es scheint uns jedoch, dass die bereits angeführten Daten die oben ausgesprochene Voraussetzung über die Natur der Säure genügend bestätigen.

Das Octolacton, $C_8H_{14}O_2$.

Der bei der Behandlung mit gesättigter Sodalösung ungelöst gebliebene Theil der höheren Fractionen der Säuren (s. S. 234) wurde mit dem ätherischen Auszuge der alkalischen Lösung vereinigt, mittels geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers auf dem Wasserbade unter vermindertem Drucke fractionirt. Nach zweimaligem Destilliren erhielten wir eine bei 132°—134° (bei 36 Mm.) übergehende Substanz. Dieselbe stellte eine klare, farblose, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von schwachem, etwas aromatischem Geruche dar, welche im Kältegemisch von Schnee und Kochsalz nicht erstarrte und auf blaues Lackmuspapier vollkommen neutral reagirte.

0,2076 Grm. der Substanz gaben 0,5119 Grm. CO_2 u. 0,1852 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	67,60	67,25 %
H	9,86	9,91 „ .

Die erhaltene Verbindung $C_8H_{14}O_2$ löst sich beim Erwärmen in einer Lösung kohlensaurer Alkalien und sehr leicht in Barytwasser, gleichfalls beim Erwärmen, unter Bildung von Salzen einer Oxysäure, $C_8H_{16}O_3$, und ist also ein Lacton. Beim Verdunsten der vom Barytüberschuss durch einen Kohlensäurestrom und Abfiltriren des gebildeten Baryumcarbonats befreiten Lösung bleibt das Baryumsalz im Exsiccator als amorphe, glasartige Masse zurück. Zur Analyse wurde das Salz bei 80° getrocknet, da bei höherer Temperatur schon Zersetzung eintrat, was sowohl an dem Auftreten des Lactongeruches, als auch daran zu erkennen war, das beim späteren Auflösen eine Trübung (von Baryumcarbonat) auftrat.

0,2465 Grm. des Salzes gaben 0,1263 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	30,11	30,10 % .

Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und löst sich auch in Alkohol, aus welchem es sich beim Verdunsten gleichfalls amorph ausscheidet.

Das Calciumsalz ist in Wasser verhältnissmässig schwer löslich und scheidet sich aus einer concentrirten Lösung des Baryumsalzes beim Zugiessen einer Lösung von Calciumchlorid in Form von schneeweissen, feinen Nadeln aus. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung erscheint es in Form von Krusten, die (unter dem Mikroskop) als verflochtene, feine Nadeln erscheinen. Das Silbersalz ist dagegen im Wasser leicht löslich.

Bis jetzt sind nur zwei und verhältnissmässig wenig erforschte Octolactone bekannt. Das eine, von unbestimmter Structur, erhielten Emmert und Friedrich[1]) beim Einwirken von Zinkäthyl auf Succinylchlorid, das andere stellte Young[2]) dar. Letzteres entspricht der α-Aethyl-β-methyl-γ-oxyvaleriansäure, die bei der Zersetzung ihrer Salze das Lacton giebt. (Die Säure selbst ist durch Reduction der α-Aethyl-β-methyl-β-acetylpropionsäure, $CH_3 . CO . CH(CH_3)CH(C_2H_5)COOH$, erhalten worden.) So weit wir nach den vorhandenen Daten urtheilen können, ist unser Lacton ein Isomeres dieser beiden Lactone; auf die mögliche Structur desselben werden wir bei der Auseinandersetzung des Reactionsverlaufes hinweisen.

Zum Schlusse der Uebersicht der sauren Reactionsprodukte wollen wir noch erwähnen, dass der Rückstand ihrer Destillation, der unter verminderndem Drucke über 150° siedete, hauptsächlich noch eine Substanz von Lacton-Charakter enthielt, da er sich in einer gesättigten Sodalösung in der Kälte fast gar nicht auflöste, und der ungelöst gebliebene Theil nach der Destillation, bei welcher er in sehr weiten Temperaturgrenzen überging, eine neutrale Reaction zeigte.

Die Isobutoxyvaleriansäure, $C_9H_{18}O_3$, die der von Butlerow (l. c.) beim Einwirken von Jodoform auf Natriumäthylalkoholat dargestellten Aethylmilchsäure entsprechen würde, haben wir, wie zu ersehen ist, nicht nachweisen können.

Die neutralen Reactionsprodukte.

Wie bereits oben erwähnt, wurde die während der Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat überdestillirende

[1]) Emmert u. Friedrich, Ber. 15, 1852.
[2]) Young, Ann. Chem. 216, 48.

Flüssigkeit besonders aufgefangen. Dieselbe besass einen ätherischen Geruch und enthielt folglich ausser dem Isobutylalkohol noch irgend eine andere Substanz. Bei der Destillation mit Winssinger's Dephlegmator zeigten sich schon bei 18° im Kühler leicht verdunstende Tropfen (die Vorlage wurde daher mit einem Gemische von Schnee und Kochsalz gekühlt), worauf dann das Thermometer ziemlich rasch auf 53° stieg. Das Destillat nahm begierig Brom auf, besass den charakteristischen Geruch der Kohlenwasserstoffe und enthielt ausserdem noch eine Jodverbindung, da bei der Oxydation mittelst Salpetersäure eine nicht unbedeutende Menge von Jod ausgeschieden wurde. Die bei der Einwirkung von Natriumisobutylat auf Methylenjodid angestellten Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass während der Reaction Isobutylen entsteht[1]); die fragliche Flüssigkeit war daher aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemisch von Isobutylen mit dem unten zn beschreibenden Methylisobutyläther und einer geringen Menge eines Jodürs, seiner Flüchtigkeit nach wahrscheinlich des Jodmethyls. Von 53° an stieg die Temperatur sehr langsam, und bis zu 63° ging eine sehr bedeutende Menge der Flüssigkeit über, während darauf bis zu 105° nur sehr wenig überdestillirte. Nach mehrmaligem Fractioniren schied sich aus dem Antheil 53°—63° eine Substanz aus, die nach dem Reinigen mittelst Destillation über metallischem Natrium bei 59° (unter 741 Mm.) siedete und eine leicht bewegliche Flüssigkeit von scharf ausgeprägtem Aethergeruch darstellte. Bei der Zersetzung durch concentrirte Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre auf dem Wasserbade wurden aus 5 Grm. der Substanz 17 Grm. eines Gemisches von Jodüren erhalten, die sich durch wiederholte Destillationen in zwei Fractionen theilen liessen: in eine bei 45°—47° und eine andere bei 119°—120° siedende. Erstere erwies sich sowohl ihrem Siede-

[1]) Das Isobutylen verdankt möglicherweise seine Entstehung der intermediären Bildung von Isobutyljodid. Dieses Letztere könnte als Produkt einer zwischen dem Isobutylalkohol und den vorhandenen Jodüren stattfindenden Wechselwirkung auftreten, gleichwie beim Erhitzen von CH_3J mit Alkohol sich nach Busse und Kraut (neben Methyläther) Jodäthyl bildet. Busse und Kraut, Ann. Chem. 177, 272 (vergl. Wolkoff, J. russ. chem. Ges. 18, 320).

punkte, als auch ihren anderen Eigenschaften nach als Jodmethyl und die zweite als Jodisobutyl. Durch diese Daten ist die fragliche Verbindung als Methylisobutyläther vollkommen charakterisirt, womit auch die Resultate zweier Dampfdichte-Bestimmungen gut übereinstimmen; von letzteren war die eine bei Zimmertemperatur und die andere im Wasserdampfe nach der Methode von Hofmann ausgeführt worden. Die hierher gehörigen Daten sind:

1. Gewicht der Substanz 0,0605 Grm., Barometerstand 768,9 Mm. bei 17,2°, Höhe der Quecksilbersäule im Apparate 648,5 Mm. bei 22° und Volumen des Dampfes 127,14 Ccm.

2. Gewicht dasselbe, Barometerstand 768,9 Mm. bei 16,8°, Höhe der Quecksilbersäule 70 Mm. bei 30° + 560 Mm. bei 99,8° und Volumen des Dampfes 130,94 Ccm.

Hieraus berechnet sich die Dampfdichte:

	1.	2.	Berechnet für $CH_3OC_4H_9$:
Im Verhältniss zu Wasserstoff . . .	43,5	42,6	44
„ „ „ Luft	3,01	2,95	3,03

Der über 105° siedende Rückstand der soeben beschriebenen Destillation, der fast ausschliesslich aus Isobutylalkohol bestand, wurde mit der Hauptmasse des Alkohols, der nach der Reaction (zur Entfernung des Jodnatriums und der Natriumsalze der entstandenen Säuren) mit Wasser gewaschen worden war, vereinigt und darauf unter Benutzung des Winssinger'schen Dephlegmators destillirt. Bei 120° wurde jedoch die Destillation schon abgebrochen (das zwischen 108° und 120° Uebergegangene wurde noch einmal fractionirt) und der Rückstand unter vermindertem Drucke destillirt, da vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass die hochsiedenden Reactionsproducte sich bei höherer Temperatur leicht zersetzen. Hierbei wurden folgende Fractionen aufgesammelt: 1. bis zu 110°, 2. 110°—135° (die Hauptmenge) und 3. 135°—175° (bei etwa 30 Mm. Druck). In dem Destillationsapparate blieb ziemlich viel Harz zurück, das beim Abkühlen erstarrte und irgend welche Natriumsalze enthielt — genauer haben wir dasselbe nicht untersucht.

Aus der ersten bis zu 110° siedenden Fraction, die noch viel Isobutylalkohol enthielt, wurde durch Fractionirung, die anfangs unter vermindertem und später bei normalem Druck

ausgeführt wurde, ein zwischen 160° und 164° siedender Theil ausgeschieden. Da derselbe eine jodhaltige Verbindung (CH_2J_2 oder vielleicht das Produkt $CHJ(OC_4H_9)$?) enthielt, so wurde er in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben etwa 20 Stunden hindurch mit molekularem Silber gekocht und darauf wieder destillirt. Nach dieser Behandlung blieben nur Spuren von Jod zurück, doch hatten sich die Grenzen der Siedetemperatur etwas erweitert, was auf eine Zersetzung in Folge des andauernden Erwärmens hinweist. Nach einigen Destillationen gelang es uns aber, eine constant zwischen 162° bis 164° siedende Substanz auszuscheiden. Dieselbe erwies sich allen ihren Eigenschaften nach identisch mit dem Diisobutylmethylenäther, $CH_2(OC_4H_9)_2$, den wir ebenfalls beim Einwirken von Methylenjodid auf Natriumisobutylat erhalten haben (s. unten). Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2504 Grm. der Substanz gaben 0,6183 Grm. CO_2 (die Wasserbestimmung verunglückte):

	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$:	Gefunden:
C	67,50	67,34 %
H	12,50	—

Die Fraction 110°—135° wurde mehrmals unter einem Drucke von 36 Mm. destillirt, wobei zur Dephlegmation ein ziemlich langes Würtz'sches Rohr benutzt wurde. Es schied sich eine constant bei 122°—125° siedende Verbindung aus. Die angegebenen Grenzen konnten selbst bei wiederholter Destillation nicht verengt werden, sondern es war im Gegentheil eine Zersetzung zu bemerken, da beständig ein geringer, hochsiedender Rückstand zurückblieb. Auch hier erwies sich eine unbedeutende Beimengungen von jodhaltigen Verbindungen, zu deren Entfernung die Substanz einige Stunden hindurch (unter vermindertem Drucke) mit molekularem Silber gekocht und dann über letzterem mehrere Mal überdestillirt wurde. Trotzdem konnte das Jod nicht vollständig entfernt werden. Die auf diese Weise gereinigte Substanz ist eine vollkommen, farblose, stark lichtbrechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von stark bitterem Geschmack und von schwachem, eigenthümlichem Geruch, der beim Erwärmen scharf wird. In Wasser ist dieselbe unlöslich, vermischt sich aber mit Alkohol und Aether; in einer Kältemischung von Schnee und Salz verdickt

sie sich, ohne zu erstarren. Das specifische Gewicht bei 0° war 0,9041. Die Analysen (bei welchen zur Zurückhaltung der Jodspuren hinter das Kupferoxyd eine Silberspirale gelegt wurde) ergaben Zahlen, die sich am meisten der Formel $C_{12}H_{26}O_3$ nähern.

1. 0,2492 Grm. der Subst. gaben 0,6058 Grm. CO_2 u. 0,2647 Grm. H_2O.
2. 0,2628 Grm. der Subst. gaben 0,6397 Grm. CO_2 u. 0,2814 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{26}O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	66,05	66,30	66,33 %
H	11,92	11,80	11,89 „

Eine Dampfdichte-Bestimmung im Dampfe des Isoamylalkohols (bei 132°), nach der von Brühl[1]) abgeänderten Methode von Hofmann, ergab die Zahl 6,75 im Verhältniss zu Luft.

Die angewandte Menge betrug 0,0168 Grm., die Quecksilberhöhe im Apparate vor der Einführung der Substanz 744 Mm., nach der Einführung 726,5 Mm., das Volumen des Dampfes 127,05 Ccm.

Die oben angeführte Formel verlangt für D = 7,55; die Uebereinstimmung ist also nicht vollkommen genügend, was dadurch bedingt sein mag, dass die Substanz nicht ganz rein war (worauf auch die obigen Analysen hinweisen) und dass schon bei dieser Temperatur wahrscheinlich eine Zersetzung eingetreten war (s. S. 247).

Durch Behandeln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gab die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ Isobutyljodid und gleichzeitig harzige Produkte. Dieses wies auf einen Gehalt von Isobutoxylgruppen und auch darauf hin, dass der andere Bestandtheil der Verbindung sich leicht verändert. Hierbei tauchte die Vermuthung auf, dass wir es vielleicht mit dem Derivate irgend eines Aldehydes zu thun hätten. Um diese Vermuthung zu prüfen, liessen wir Eisessig in zugeschmolzenen Röhren auf die Substanz einwirken, indem wir ungefähr gleiche Gewichtstheile von $C_{12}H_{26}O_3$ und $C_2H_4O_2$ nahmen. Die Röhren wurden bei 110°—120° etwa 20 Stunden lang erwärmt, worauf dann der vollständig durchsichtige, schwach gelb gefärbte Inhalt in Wasser gegossen wurde. Die dabei aufschwimmende Schicht wurde abgetrennt, mehrmals mit Wasser

[1]) Brühl, Ber. 9, 1369.

gewaschen und mittelst geglühter Pottasche getrocknet; bei der Destillation ging sie bei 116°—118° über und erwies sich als Isobutylessigester. (Der geringe hochsiedende Rückstand bestand allem Anscheine nach hauptsächlich aus noch unzersetzter Substanz, da er bei weiterem Erwärmen mit Eisessig neue Mengen des Essigesters gab, und wahrscheinlich auch aus Condensationsprodukten des Oxyaldehyds.)

Die wässrigen Lösungen wurden alle zusammengegossen, mit Soda neutralisirt und mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade blieb eine dicke Flüssigkeit zurück. Dieselbe enthielt etwas Natriumacetat in Lösung, dessen vollständige Entfernung durch Auflösen der Flüssigkeit in einer verhältnissmässig grossen Menge von vollständig trockenem Aether erreicht wurde. Aus der von dem krystallinischen Niederschlage abfiltrirten ätherischen Lösung wurde der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt, und die zurückbleibende Flüssigkeit der Destillation unter vermindertem Drucke (bei 32 Mm.) unterworfen. Letztere ging nun in weiten Grenzen über, indem die Destillation schon unter 50° begann; der bis 60° aufgefangene Antheil besass noch den Geruch des Isobutylessigesters und enthielt auch Wasser; darauf stieg das Thermometer gleichmässig und fast alles ging bis zu 110° über. Das Destillat war eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche beim Stehen dick wurde und nach einigen Tagen die Consistenz eines sehr dicken Syrups annahm; sie löste sich gut in Wasser und reducirte energisch Silberoxyd in ammmoniakalischer Lösung, unter Bildung eines schönen Spiegels.

Die Analyse der Fraction 80°—100° ergab Resultate, die mit der Formel $(C_2H_4O)_n$ gut übereinstimmen.

0,2963 Grm. Substanz gaben 0,5906 Grm. CO_2 u. 0,2422 Grm. H_2O.

	Die Formel $(C_2H_4O)_n$ verlangt:	Gefunden:
C	54,54	54,36 %
H	9,09	9,08 „ .

Durch die mittelst Silberoxyd ausgeführte Oxydation wurde sodann festgestellt, dass die Substanz vollkommen homogen war, und dass das Molekül der Formel $C_4H_8O_2$ entspreche. Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem

Silberoxyd 6—7 Tage hindurch stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Lösung von dem Niederschlage abfiltrirt, und letzterer mit Wasser gewaschen. Aus der wässrigen Lösung schied sich beim Verdunsten unter dem Exsiccator das Silbersalz in Form flacher Prismen aus.

0,1428 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,0731 Grm. metallischen Silbers.

	Berechnet für $C_4H_7O_3Ag$:	Gefunden:
Ag	51,18	51,19 %.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Silbersalz in Wasser gelöst, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Ueberschuss des letzteren durch Erwärmen entfernt, die vom Schwefelsilber abfiltrirte wässrige Lösung mehrere Mal mit Aether ausgezogen und letzterer verjagt. Es blieb eine krystallinische Säure zurück, die nach dem Trocknen und Sublimiren feine Nadeln darstellte und bei 78°—79° schmolz. Es konnte daher keinem Zweifel mehr unterliegen, dass wir es mit vollständig reiner α-Oxyisobuttersäure zu thun hatten, für welche Markownikoff[1]) die eben angeführte Schmelztemperatur angiebt, und dass folglich das Ausgangsmaterial der α-Oxyisobutyraldehyd $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)COH = C_4H_8O_2$ gewesen sei.

Zur genaueren Erforschung des erhaltenen Oxyaldehyds stellten wir eine grössere Menge desselben dar. Als Material diente uns die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$, die wir später auf eine etwas veränderte Weise, nämlich durch Einwirken von Jod auf das Isobutylat, erhielten. Wir fanden es bequemer, die Zersetzung durch Kochen eines Gemisches gleicher Theile von $C_{12}H_{26}O_3$ und Eisessig in einem Kolben mit Rückflusskühler 20—25 Stunden lang zu bewerkstelligen und zur Neutralisation der nicht in Reaction getretenen Essigsäure eine 10 procent. Natronlauge anzuwenden. Im Uebrigen wurde die Behandlung wie früher ausgeführt. Bei der Destillation (unter 32 Mm. Druck) destillirte der Oxyaldehyd wieder in denselben Grenzen: das Sieden begann schon bei 40° und zwischen 75° und 110° ging alles über. Der Antheil 75°—110° wurde noch einmal destillirt, die Siedetemperatur sank hierbei bedeutend: die

[1]) Markownikoff, Z. Ch. 1866, 502.

ersten Tropfen gingen bei 47° über, worauf das Thermometer schnell bis zu 50° stieg und bis zu 55° war bereits der grösste Theil übergegangen. Die im Destillationsapparate zurückbleibende Flüssigkeit fing nun erst bei etwa 140° wieder zu sieden an und ging fast vollständig bis 144° über, wobei das Destillat beim Abkühlen zu krystallisiren anfing.

Die Fraction 50°—55° (diese Siedetemperatur entspricht augenscheinlich derjenigen des monomeren Oxyaldehyds unter dem gegebenen Drucke) wurde analysirt.

0,2734 Grm. Substanz gaben 0,5490 Grm. CO_2 und 0,2268 Grm. H_2O, was in Procenten: C = 54,76 und H = 9,22 ausmacht.

Beim Stehen verdickte sich dieselbe, und nach dem Zufügen von Kryställchen fing sie an zu krystallisiren und erstarrte nach einigen Tagen fast vollständig zu einer krystallinischen Masse. Auf gleiche Weise wurde auch der Oxaldehyd aus der Substanz $C_{12}H_{26}O_3$, die bei der Reaction auf Jodoform erhalten worden war, zum Krystallisiren gebracht. Die zwischen Fliesspapier sorgfältig abgepressten Krystalle gaben bei der Analyse Resultate, die mit der Formel $C_4H_8O_2$ gut übereinstimmen.

0,2066 Grm. Substanz gaben 0,4120 Grm. CO_2 u. 0,1692 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_8O_2$:	Gefunden:
C	54,54	54,39 %
H	9,09	9,10 „ .

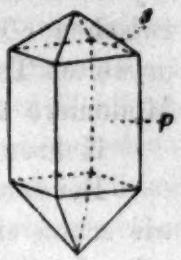
Aus diesen Daten ist deutlich zu ersehen, dass das krystallinische Produkt ein Polymeres des flüssigen Aldehyds ist. Die Krystalle besitzen keine scharfe Schmelztemperatur, sondern fangen schon bei 63° an weich zu werden und werden erst bei 67° vollkommen flüssig, zum Erstarren ist aber eine geraume Zeit erforderlich. Sie sind geruchlos und in Wasser und Aether leicht löslich. Die aus der ätherischen Lösung zurückbleibende, dicke Flüssigkeit verwandelt sich langsam in glänzende, harte Krystalle, die bald wie verkürzte Prismen, bald wie ziemlich dicke, ausgezogene sechseitige Tafeln aussehen (letzteres ist der Fall, wenn die Krystallisation in flachen Gefässen vor sich geht). Herr Glinka hatte die Güte, die prismatischen Krystalle zu messen und theilt uns darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0{,}98415 : 1 : 0{,}81792$.

Beobachtete Formen $p = (110)$, $s = (111)$.

		Grenzwerthe:
$(110) : (1\bar{1}0)$	= 90° 55′	90° 50′—59′
$(110) : (111)$	= 138° 50′	138° 48′—53′
$(111) : (11\bar{1})$	= 97° 40′	—



Beim Destilliren unter Atmosphärendruck geht die krystallinische polymere Verbindung zwischen 130°—136° über, indem sie sich vollständig in die monomere verwandelt; das Destillat ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die beim Stehen sich allmählich verdickt und schliesslich krystallisirt. Unter 36 Mm. Druck siedet sie aber bei 142°—145° (nur ein ganz unbedeutender Theil geht unter 142° ab); das Destillat ist sehr dickflüssig und krystallisirt allmählich wieder. Unter vermindertem Drucke kann also diese polymere Verbindung in Dampf übergehen, fast ohne sich dabei zu zersetzen. Hierdurch erklären sich, unserer Ansicht nach, die weiten Grenzen der Siedetemperatur des nicht vollkommen reinen Oxyaldehyds.

Wir müssen noch hinzufügen, dass der α-Oxyisobutyraldehyd unter, von uns noch nicht näher festgestellten, Bedingungen die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasser unter Bildung eines Hydrates zu verbinden, welches in prismatischen Krystallen erscheint, die in Aether fast unlöslich sind, zwischen 68°—76° schmelzen und darauf nicht mehr erstarren.[1])

Die Eigenschaften des α-Oxyisobutyraldehyds nähern sich, wie zu ersehen, sehr denjenigen des Aldols, mit dem er isomer ist, und welches bis jetzt der einzige Vertreter dieser Klasse von Verbindungen war. Das frisch überdestillirte Aldol ist, wie bekannt, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche beim Stehen dick wird und nach längerer oder kürzerer Zeit ein

---

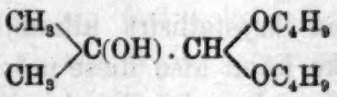
[1]) Dieses Hydrat bildete sich beim Abkühlen in Schnee und Salz einer der niederen Fractionen der Destillation des rohen Oxyaldehyds unter vermindertem Drucke. Nach dem Auswaschen mit Aether und dem Trocknen wurde die Substanz analysirt. 0,0897 Grm. derselben gaben 0,1495 Grm. CO_2 und 0,0742 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_4H_8O_2 + H_2O$:	Gefunden;
C	45,28	45,45 %
H	9,43	9,19 „

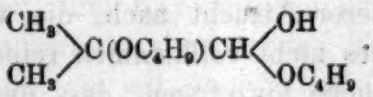
krystallinisches Polymeres liefert. Dieses letztere schmilzt zwischen 80° und 90° und siedet unter vermindertem Druck in weiten Temperaturgrenzen[1]), indem es hierbei jedoch in das Monomere übergeht.

Kehren wir jetzt wieder zum Produkte $C_{12}H_{26}O_3$ zurück.

Bei der Einwirkung von Essigsäure auf dasselbe erhält man, wie schon erwähnt, einerseits den Isobutylessigester, andererseits den Oxyaldehyd, $C_4H_8O_2$. Quantitative Versuche haben hierbei gezeigt, dass die zur Zersetzung erforderliche Essigsäuremenge der Entstehung von zwei Molekülen des Essigesters entspricht. Die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ ist folglich ein Aetherderivat dieses Aldehyds und lässt nur zwei Structurformeln $C_{12}H_{26}O_3$ zu:

1. 

und

2. 

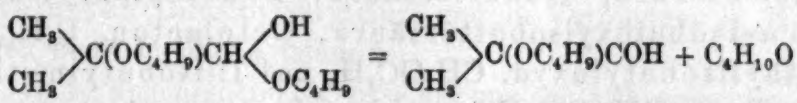
Erstere entspricht dem Acetalderivat des α-Oxyisobutyraldehyds, die zweite dem Isobutylalkolat desselben Aldehyds, dessen Hydroxylwasserstoff durch die Gruppe $(OC_4H_9)'$ ersetzt ist. Sogenannte Alkoholate, d. h. Addiditionsprodukte der Alkohole zu den Aldehyden, sind für das Chloral, den Monochloraldehyd und andere Haloïdsubstitutionsproducte der Aldehyde bekannt. Als charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungen erscheint ihre Fähigkeit, beim Erwärmen, oft schon bei der Siedetemperatur, in die Componenten zu zerfallen.[2]) Die Acetale, wenigstens die bis jetzt bekannten, sind dagegen sehr beständige Körper, die ohne Zersetzung und bei verhältnissmässig hoher Temperatur sieden.[3]) Zur Entscheidung der Frage, welcher von den angeführten Formeln die Structur unserer Substanz entspricht, haben wir ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht, zu welchem Zwecke wir dieselbe der De-

[1]) Würtz, Compt. rend. 74, 1301; 76, 1165; 83, 205 u. 1259.

[2]) Schäffer, Ber. 4, 367; Lieben, das. 3, 907; Pinner, Ann. Chem. 179, 38.

[3]) Würtz, Ann. Chim. [3] 48, 371 u. 376.

stillation unter gewöhnlichem Drucke unterwarfen.[1]) Das Sieden begann schon bei 145°, zwischen 210°—225° ging der grösste Theil (der, wie es scheint, noch unveränderten Substanz) über, aber selbst bei 265° blieb immer noch ein geringer Theil zurück. Bei wiederholter Destillation wurde die Anfangssiedetemperatur der untersten Fraction immer niedriger, während die Fraction selbst immer zunahm. Zuletzt erhielten wir einen ziemlich bedeutenden, constant bei 106°—108° siedenden Antheil, der sich als Isobutylalkohol herausstellte. Analysen ergaben sodann, dass die höheren Fractionen in der That ein Abspaltungsprodukt eines Moleküls Alkohol von einem Molekül der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ seien.



1. 0,2602 Grm. bei 240°—265° überdestillirter Substanz gaben 0,2594 Grm. H_2O u. 0,6325 Grm. CO_2.

2. 0,2604 Grm. des über 265° siedenden, nicht destillirten Rückstandes gaben 0,2595 Grm. H_2O u. 0,6312 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	66,66	66,28	66,11 %
H	11,11	11,08	11,07 „ .

Die erhaltene Verbindung $C_8H_{16}O_2$ haben wir nicht näher untersucht und wollen hier nur bemerken, dass dieselbe eine farblose, dicke Flüssigkeit war, die sich in Wasser nicht löste und einen schwachen Geruch zeigte. Die hohe Siedetemperatur und deren weite Grenzen lassen sich, wie uns scheint, durch die Fähigkeit der Substanz, sich leicht zu polymerisiren, erklären, analog der Eigenschaft des freien Oxyaldehydes selbst.

Auf Grund des Gesagten ziehen wir den Schluss, dass der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ die zweite der oben angeführten Structurformeln zukommt, nach welcher sie als ein Isobutylalkoholat des α-Isobutoxyisobutyraldehyds betrachtet werden muss.

Was die höhere, zwischen 135°—175° siedende Fraction der ursprünglichen Destillation der neutralen Produkte (siehe

[1]) Wir benutzten hierbei die durch Einwirkung von Jod auf das Isobutylat erhaltene Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$.

S. 239) anbetrifft, so war dieselbe allem Anscheine nach ein complicirtes Gemisch, denn trotz wiederholter Destillation gelang es uns nicht, irgend einen constant siedenden Antheil auszuscheiden. Dns Gemisch ging unter Zurücklassung eines geringen Rückstandes bis zu 200° bei 37 Mm. Druck über. Es muss jedoch bemerkt werden, dass hier kohlenstoffreichere Substanzen zugegen waren, denn schon der Antheil 144°—154° ergab bei der Analyse 68,03% Kohlenstoff und 11,46% Wasserstoff.

Bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat (in Isobutylalkohollösung) bilden sich also folgende Verbindungen: Ameisensäure, Isobuttersäure, Dimethylakrylsäure und α-Isobutoxyisobuttersäure, Octolacton, $C_8H_{14}O_2$, Methylisobutyloxyd, $CH_3OC_4H_9$ und Diisobutylmethylenäther, $CH_2(OC_4H_9)_2$, und α-Isobutoxyisobutyraldehydalkoholat.

Diese Reactionsprodukte zerfallen ohne Zweifel in zwei Kategorien: die einen verdanken ihre Entstehung unbedingt dem Jodoform, nämlich die Ameisen- und Dimethylakrylsäure und der Methylisobutyl- und Diisobutylmethylenäther; bei der Bildung der anderen hat die Kohlenstoffgruppe des Jodoforms augenscheinlich keinen Antheil genommen, da dieselben eine dem Isobutylalkohol gleiche oder multiple Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten; es gehören hierher die Isobutter- und Isobutyl-α-oxyisobuttersäure, das Octolacton und das Produkt $C_{12}H_{26}O_3$.

Den Isobutylorthoameisensäureäther, der als Resultat der Umsetzung zwischen Jodoform und Isobutylat nach der Gleichung:

$$CHJ_3 + 3C_4H_9ONa = CH(OC_4H_9)_3 + 3NaJ,$$

hätte entstehen müssen, konnten wir unter den Reactionsprodukten nicht ausfindig machen. Dieser normale Process der doppelten Umsetzung geht hier augenscheinlich nicht vor sich[1]), sondern es findet unter den gegebenen Reactionsbedin-

---

[1]) Es ist übrigens wahrscheinlich, dass eine unbedeutende Menge von Isobutylorthoameisensäureäther auch entstehen mag; wenigstens erklärt sich die Bildung der von uns bemerkten Ameisensäure am leichtesten durch die Zersetzung dieses Aethers unter dem Einflusse eines

gungen vor allem eine Reduction des Jodoforms statt, zuerst zu Methylenjodid (das sowohl von A. Butlerow, als auch von uns erhalten worden ist, s. S. 240), auf dessen Kosten auch der Diisobutylmethylenäther entsteht, und darauf zu Methyljodid[1]), das mit einem Ueberschuss des Alkoholats den Methylisobutyläther giebt. Dass das Methylenjodid unter solchen Reactionsbedingungen in der That diese Umwandlung erleiden kann, beweisen die schon früher von uns angestellten directen Versuche. Bei der Einwirkung von CH_2J_2 auf das Isobutylat erhielten wir, zugleich mit dem Diisobutylmethylenäther, dem normalen Reactionsprodukte, auch den Methylisobutyläther und ausserdem Isobuttersäure und Octolacton (Dimethylakrylsäure und die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ waren nicht hierbei entstanden).

Es ist augenscheinlich, dass der zur vor sich gehenden Reduction von CHJ_3 zu CH_2J_2 und von CH_2J_2 zu CH_3J erforderliche Wasserstoff auf die eine oder andere Weise dem Alkohol (Alkoholat) entnommen werden muss. Da aber bei der Reaction Isobuttersäure, das Oxydationsprodukt des Alkohols, entsteht, so liegt die Voraussetzung sehr nahe, dass der Wasserstoffverlust ursprünglich zur Bildung des dem Alkohole entsprechenden Aldehyds führen muss. Für diese Annahme spricht auch folgende von Bolas und Groves[2]) beobachtete Thatsache:

Ueberschusses des Alkoholats: nach Bassett (Ann. Chem. **132**, [1864] 55) zerfällt nämlich hierbei der Aethylorthoameisensäureäther unter Bildung des Natriumsalzes der Ameisensäure. Es ist zu bemerken, dass auch bei Einwirkung von Chloroform auf Alkoholate die Ausbeute von Orthoäthern sehr gering ist: nach Ladenburg und Wichelhaus übersteigt dieselbe z. B. beim Aethylalkohol nicht 10% der theoretischen Menge (Ann. Chem. (1869) **152**, 165).

[1]) Dem Anscheine nach ist dieser Reactionsverlauf bei den Polyhaloïdkohlenstoffverbindungen ganz allgemein; so erhielt Strecker beim Einwirken einer starken Lösung von Kaliumsulfit auf Chloroform bei 180°; Methylchlorid, CH_3SO_3K, $CH_2(SO_3K)_2$ und wahrscheinlich $CHCl_2SO_3K$ und $CH_2Cl.SO_3K$ (Strecker, Ann. Chem. **148**, 1868, 92). Auch die von Long (Ann. Chem. **194**, 23) bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Bromoform beobachtete aussergewöhnliche Flüchtigkeit des letzteren ist wahrscheinlich auf die unter den gegebenen Bedingungen stattfindende Bildung von Brommethyl zurückzuführen.

[2]) Bolas u. Groves, Ann. Chem. **156**, 65 u. **160**, 175.

beim Erwärmen von Tetrabromkohlenstoff mit Aethylalkohol im zugeschmolzenen Rohre erhielten dieselben Bromoform, Aldehyd und Bromwasserstoff, entsprechend der Gleichung:

$$CBr_4 + C_2H_6O = CHBr_3 + C_2H_4O + HBr.$$

Die Gegenwart von Alkalien in unseren Versuchen konnte einem solchen, durch folgende Gleichungen ausgedrücktem Reactionsverlaufe nur günstig sein:

$$CHJ_3 + C_4H_9ONa = CH_2J_2 + C_4H_8O + NaJ.$$
$$CH_2J_2 + C_4H_9ONa = CH_3J + C_4H_8O + NaJ.$$

Diese Vorstellung über den Gang der Reaction ist unserer Ansicht nach die einzige, durch welche fast alle von uns erhaltenen Verbindungen genetisch erhalten werden können. (Der Umstand, dass der Aldehyd selbst unter den Reactionsprodukten nicht gefunden wurde, kann einer solchen Annahme nicht widersprechen, da die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der die Aldehyde unter dem Einfluss von Alkalien sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verändern, bekannt ist.[1])

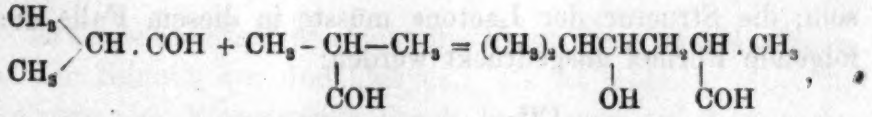
In der That ist die Entstehung des Diisobutylmethylen- und Methylisobutyläthers schon aus den soeben angeführten Gleichungen erklärlich. Was die Bildung von Isobuttersäure aus dem Isobutyraldehyd anbetrifft, so ist dieselbe beim Einwirken von alkoholischer Kalilauge bereits von Perkin a. a. O. und Fossek beobachtet worden (Monatsh. 3, 622, 1883.). Wie ein directer Versuch uns zeigte, findet sie auch beim Erwärmen des Isobutyraldehyds mit Isobutylat (und der darauf folgenden Behandlung der Reactionsprodukte mit Wasser) statt. Aller Wahrscheinlichkeit nach erleidet der Aldehyd zuerst eine Polymerisation unter Bildung des Isobutylisobutyresters analog dem, wie nach den kürzlich veröffentlichten Beobachtungen von Claisen[2]) der Benzaldehyd sich unter Einwirkung des Alkoholats zu dem Benzoësäurebenzylester polymerisirt:

[1]) Speciell den Isobutyraldehyd betreffend s. Urech, Ber. 12, 191 u. 1744; 13, 590. Fossek, Mon. Chem. 2, 614 u. 3, 622 u. Perkin jun., Journ. Chem. Soc. 43, 91.

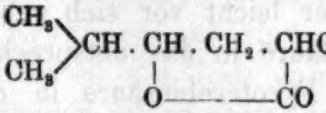
[2]) Claisen, Ber. 20, 646. Es ist wohl nicht unnütz, darauf hinzuweisen, dass eine ähnliche Polymerisation schon früher beobachtet worden ist und zwar bloss unter dem Einflusse erhöhter Temperatur: Würtz erhielt nämlich beim Erwärmen von Aldol (in zugeschmolzenen Röhren bei

$$C_6H_5COH + HOC.C_6H_5 = C_6H_5.CH_2O.OC.C_6H_5.$$

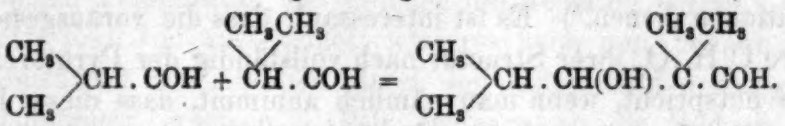
Ohne Schwierigkeit ist auch die Bildung des Octolactons zu verstehen, welches als ein Derivat eines Condensationsprodukts des Aldehyds[1]) erscheint. Von diesem Standpunkte aus sind für dasselbe folgende zwei Structurfälle möglich: entweder giebt der Aldehyd bei der Condensation den γ-Oxyaldehyd:



der, sich unter dem Einflusse des Alkalis oxydirend, γ-Oxoktylsäure giebt, welche beim Ausscheiden aus den Salzen in ein Lacton von folgender Structur übergeht:



oder die Condensation geht folgendermassen vor sich[2]):



180° und höher) den Ester der β-Oxybuttersäure und des β-Butylenglykols (Compt. rend. **97**, 1529):

$$CH_3.CH(OH)CH_2.COH + HOC.CH_2.CH(OH).CH_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CO.OH_2C.CH_2.CH(OH)CH_3.$$

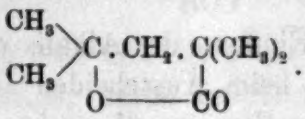
[1]) Es ist uns nicht unwahrscheinlich, dass das vorliegende Octolacton (jedoch nicht rein) schon Perkin jun. in Händen gehabt hat (Journ. Chem. Soc. **43**, 91); derselbe erhielt nämlich beim Einwirken alkoholischer Kalilauge auf Isobutyraldehyd, ausser Isobuttersäure, noch ein saures, in Aetzkalilösung verhältnissmässig schwer lösliches Produkt vom Siedep. 245°—255°, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_8H_{14}O_2$ näherte.

[2]) Zu Gunsten dieser Ansicht sprechen die Versuche von Lieben und Zeisel über die Condensation der Aldehyde, nach welchen die Ausscheidung von Wasser in solchen Fällen immer auf Kosten des Sauerstoffs des einen Aldehyd-Moleküls und des Wasserstoffs des mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffs des anderen Moleküls vor sich geht (Wien. Mon. **1883**, 10 u. **1886**, 53). Zweifellos muss aber dem Ausscheidungs-Processe des Wassers eine Aldol-Condensation vorhergehen, wie das bei der Bildung des Krotonaldehyds aus dem gewöhnlichen Aldehyde der Fall ist (Michael a. Kopp, Am. Chem. J. 1883—1884, **5**, 182). Bei einer solchen Annahme ist es nicht nothwendig, dass die beiden sich in Form von Wasser ausscheidenden Wasserstoffatome dem am Carbonyl liegenden Kohlenstoffatom angehören.

Der hierbei entstehende Oxyaldehyd bildet nun, indem er Wasser verliert[1]) und sich oxydirt[2]), die Säure

$$C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_2.COOH.$$

Das Lacton muss demnach als das Produkt der Isomerisation der Säure angesehen werden; diese Isomerisation konnte unter dem Einflusse von HJ bei der Destillation der entstandenen Salze und des Natriumjodids mit Weinsäure vor sich gegangen sein; die Structur der Lactons müsste in diesem Falle durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Als Beispiel einer leicht vor sich gehenden Umlagerung einer ungesättigten Säure in das entsprechende Lacton kann der Uebergang von Pyroterebinsäure in das Isocaprolacton unter dem Einflusse von Mineralsäure und sogar bei Destillationen dienen.[3]) Es ist interessant, dass die vorausgesetzte Säure $C_8H_{14}O_2$ ihrer Structur nach vollständig der Pyroterebinsäure entspricht, wenn man nämlich annimmt, dass dieser letzteren die Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2COOH$ zukommt.[4])

Was die Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ anbetrifft, so ist deren Bildung durch die Annahme unschwer zu erklären, dass in der Gruppe $(CH)'''$ des Isobutyraldehyds eine Ersetzung des Wasserstoffs durch Jod stattfindet und dass der entstandene Jodaldehyd sich darauf mit dem Alkohol verbindet (da ja die haloïdsubstituirten Aldehyde die ausgeprägte Fähigkeit be-

---

[1]) Einen ungesättigten Aldehyd $C_8H_{14}O$ erhielt bereits Fossek beim Erwärmen von Isobutyraldehyd mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat (Wien, Mon. 2, 614), ebenso auch Perkin jun. (a. a. O.) beim Einwirken von alkoholischem Alkali auf den Isobutyraldehyd. Freilich schreibt Perkin der von ihm erhaltenen Verbindung eine andere Zusammensetzung ($C_{12}H_{22}O_2$) zu, aber für die Identität derselben spricht sowohl die vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften, als auch die Dampfdichte-Bestimmung (Urech, Ber. 13, 590).

[2]) Ueber die Bildung von Krotonsäure beim Einwirken ven trocknem Aethylalkoholat auf gewöhnlichen Aldehyd findet man eine Angabe bei Laatsch (Ann. Chem. 218, 31).

[3]) Fittig u. Bredt, Ann. Chem. 208, 55.

[4]) Fittig, das. 169.

sitzen, solche Verbindungen zu bilden) und sein Jod beim Einwirken des Isobutylats mit der Gruppe $(OC_4H_9)'$ vertauscht:

$$(CH_3)_2CJCOH + C_4H_9OH = (CH_3)_2CJ.CH\begin{matrix}OH\\OC_4H_9\end{matrix}$$

und

$$(CH_3)_2.CJ.CH\begin{matrix}OH\\OC_4H_9\end{matrix} + NaOC_4H_9 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OC_4H_9).CH\begin{matrix}OH\\OC_4H_9\end{matrix} + JNa.$$

Etwas schwieriger erscheint die Frage über den Mechanismus der Bildung des Jodaldehyds. Es ist möglich, dass die Ersetzung des Wasserstoffs durch Jod direct auf Kosten des Jodoforms vor sich geht, welches in Methylenjodid übergeht. (Zu Gunsten einer solchen Vorraussetzung kann die Beobachtung von Hofmann[1]) angeführt werden, laut welcher Jodoform schon beim Erwärmen auf 150° Methylenjodid bildet, wobei also ein Austausch des Jods durch Wasserstoff stattfindet.) Ebenso möglich ist es aber, dass das Jodoform bei der hohen Temperatur, bei welcher die Reaction verläuft, sich zersetzt und Jod ausscheidet; letzteres kann nun, bekanntlich, in Gegenwart von Alkalien direct den Wasserstoff organischer Verbindungen ersetzen. (Wir erinnern an die Bildung von Jodoform aus Alkohol, selbst in Gegenwart von kohlensauren Alhalien, und an die directe Ersetzung des Wasserstoffs durch Jod in Anilin.)

Diese letztere Interpretation bewog uns, zur Untersuchung der Einwirkung von freiem Jod auf das Isobutylat (in einer Lösung in Isobutylalkohol) zu schreiten. Auf Grnnd der über die Einwirkung der Halogene auf Alkoholate[2]) vorhandenen

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. **115**, 267.

[2]) So erhielt Maly bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Aethylalkoholat-Lösung, unter anderen Produkten, den Acetaldehyd (Wien. Acad. (1868) **58**, 407). Was nun die Bildung des Jodoforms (Butlerow, Ann. Chim. [3] **53**, 313), neben Ameisensäure bei der Einwirkung von Jod auf das Aethylat anbetrifft, so kann dieselbe wohl kaum anders erklärt werden, als dadurch, dass zuerst Jodal CJ_3CHO entsteht, das nachher unter dem Einflusse des Alkoholats in CHJ_3 und CH_2O_2 zerfällt, was ganz analog der Zersetzung des $CCl_3.CHO$ unter diesen Bedingungen wäre, da letzteres nach Kekulé (Ann. Chem. (1861) **119**, 188) beim Einwirken von Alkoholat in $CHCl_3$ und Ameisensäure zerfällt. Derselbe Vorgang findet auch bei der Einwirkung von Brom statt, indem auch hier, bei einem Ueberschuss des letzteren, nach Sell und Salz-

Daten war die Möglichkeit der Bildung von Isobutyraldehyd in diesem Falle sehr wahrscheinlich, und somit waren auch alle Bedingungen zur Bildung der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$[1]) gegeben. Der Versuch bestätigte vollkommen unsere Voraussetzung, da die Substanz $C_{12}H_{26}O_3$ das Hauptprodukt der Reaction von Jod auf Isobutylat bildet. Gleichzeitig wurden auch Isobuttersäure und Octolacton (und wahrscheinlich auch Isobutyloxyisobuttersäure) erhalten, d. h. gerade dieselben sauren Produkte, die auch beim Einwirken von CHJ_3 und CH_2J_2 entstehen. Letzterer Umstand führt zu der Folgerung, dass in allen drei Fällen, d. h. bei der Einwirkung von CH_2J_2, CHJ_3 und J auf das Isobutylat, identische Processe vor sich gehen, und bestätigt gewissermassen die ausgesprochene Ansicht über den Verlauf der Bildung der hierbei entstehenden Produkte.

Indem wir über die Entstehung der Dimethylakrylsäure am Schlusse dieser Abhandlung einige Andeutungen machen wollen, gehen wir jetzt zur ausführlichen Beschreibung der Versuche über die Einwirkung von Methylenjodid und Jod auf Isobutylat über.

2. Die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Methylenjodid.

Der zur Reaction angewandte Isobutylalkohol war über Aetzbaryt entwässert und siedete bei 107,5°—108°. Das Jodmethylen, nach Baeyer's[2]) Methode bereitet, destillirte bei 180°—182° unter unbedeutender Zersetzung.[3]) Auf je 100 Grm.

---

mann (Ber. 7, 496) Ameisen- und Essigsäure und ausserdem noch ein schweres Bromprodukt entsteht, das bei 150° siedet und bei 0° erstarrt, und daher ohne Zweifel $CHBr_3$ ist, welches bei 151° siedet und bei +2° erstarrt. (Sell und Salzmann halten übrigens dieses Produkt, auf Grund einer Brombestimmung, für die Verbindung $C_2H_2Br_4$. Tetrabromäthane sieden aber unter Zersetzung über 200° und erstarren nicht bei 0°; der Gehalt an Brom in $CHBr_3$ und $C_2H_2Br_4$ ist ziemlich gleich: das erstere enthält 94,8% Br, das letztere 92,5%).

[1]) Es ist zu bemerken, dass der Isobutylalkohol zu den Substanzen gehört, die beim Einwirken von Jod und Aetzkali kein Jodoform geben (Lieben, Ann. Chem. Supplb. 7, 218).

[2]) Baeyer, Ber. 5, 1095.

[3]) Wir überzeugten uns vom gänzlichen Fehlen von Jodoform im Methylenjodid durch Destillation unter vermindertem Drucke. Das ganze von uns verbrauchte Quantum CH_2J_2 ging bei constantem Siedepunkte ohne Rest über.

Jodmethylen wurden 190 Grm. Isobutylalkohol und 19 Grm. Natrium (ein kleiner Ueberschuss) genommen. Im Ganzen verarbeiteten wir 500 Grm. Jodmethylen. Die Reaction wurde auf folgende Weise ausgeführt.

In die auf ungefähr 100° erwärmte Lösung des Isobutylats, welche in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben sich befand, wurde das Jodmethylen durch einen Kugeltrichter allmählich zugegossen. Die Reaction trat sofort ein: die Lösung begann zu sieden, Jodnatrium schied sich aus und es entwichen geringe Mengen von Gas, welches sich als Isobutylen erwies. (Die Natur desselben wurde durch Ueberführung in tertiäres Butyljodid und Umsetzung des letzteren in Trimethylcarbinol festgestellt.) Nach Zusatz der abgewogenen Menge Jodmethylen wurde der Kolben im Paraffinbade drei Stunden lang erhitzt, darauf der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt, und die abgeschiedenen Schichten getrennt. Die obere, welche zum grössten Theile aus Isobutylalkohol bestand, wurde mit geglühter Pottasche entwässert und fractionirt. Nach wiederholten fractionirten Destillationen (bei dem unter 170° siedenden Antheile wurde Winssinger's Dephlegmator angewandt) theilte sich die Flüssigkeit in folgende Fractionen: 1. 57°—68° (19 Grm.), 2. 68°—106° (8 Grm.), 3. 106°—110° (Isobutylalkohol), 4. 110°—162° (24 Grm.), 5. 162°—169° (175 Grm.) und 6. einen Rest (über 169°), welcher eine Substanz enthielt, die unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destillirte.

Durch weiteres Fractioniren des bei 57° — 68° übergegangenen Antheils wurde ein Körper vom Siedep. 58,5°—60,5° isolirt. Dem Siedepunkte und allen übrigen Eigenschaften nach erwies er sich als der schon oben beschriebene Methylisobutyläther.

Aus dem zwischen 162°—169° übergegangenen Antheil wurde eine Verbindung vom Siedep. 163°—164° ausfractionirt. Diese Substanz, das Hauptprodukt der Reaction, ist Diisobutylmethylenäther, $CH_2(OC_4H_9)_2$. Letzterer wies Spuren von Jodverbindungen auf, zu deren Entfernung er im Laufe von 80 Stunden mit bernsteinsaurem Silber am Rückflusskühler gekocht wurde. Trotz des angewandten Verfahrens ergab sich eine schwache Trübung von AgJ bei einer Jod-

bestimmung nach Carius.[1]) Die Elementaranalyse führte zu folgenden, der Formel $C_9H_{20}O_2$ entsprechenden Zahlen.

1. 0,3270 Grm. Substanz gaben 0,3670 Grm. H_2O u. 0,8072 Grm. CO_2.
2. 0,2800 Grm. Substanz gaben 0,3142 Grm. H_2O u. 0,6937 Grm. CO_2.

Daraus ergiebt sich:

	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,50	67,32	67,57 %
H	12,50	12,47	12,47 „

Bei einer nach der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer ausgeführten Dampfdichtebestimmung im Aethylbenzoatdampf wurde 5,74, anstatt der berechneten 5,54 erhalten.[2])

Der Diisobutylmethylenäther stellt eine wasserklare Flüssigkeit von angenehmem Geruch vor. In Wasser ist er fast unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Durch Säuren wird er sehr leicht gespalten. So löst er sich z. B. in Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen, wobei der charakteristische Geruch von Oxymethylen auftritt.

Was den oben angeführten, höher als 169° siedenden Rest anbetrifft, so wurde durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck eine geringe Menge einer (unter etwa 30 Mm. Druck) zwischen 125°—130° übergehenden Flüssigkeit erhalten, die aber für eine genauere Untersuchung zu unbedeutend war. Wir beschränken uns darauf hinzuweisen, dass dieselbe mit der oben beschriebenen Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ nicht identisch war. Dieses war einerseits aus den Eigenschaften derselben ersichtlich und bestätigte sich andererseits aus der Analyse, welche einen höheren Gehalt von Kohlenstoff (C = 70,80 und H = 11,91; die Formel $C_{12}H_{26}O_3$ verlangt C = 66,05 und H = 11,92) ergab.

[1]) Diese Substanz ist neuerdings von Arnhold (Ann. Chem. 240, 199) beschrieben worden und stimmen seine Angaben mit den von uns bereits im Jahre 1885 im Bull. der K. Akad. d. Wissensch. zu St. Petersburg, 30, S. 346 veröffentlichten Daten im Wesentlichen überein.

[2]) Bei der gegebenen Temperatur beginnt scheinbar eine Zersetzung, indem, nach Abschluss der raschen Absonderung von Luftblasen, dieselbe nach einem grösseren Zeitraume sich wieder einstellt und langsam und gleichmässig von Statten geht; mit dem Auffangen der Luftblasen wurde im Momente der zeitweiligen Unterbrechung der Entwicklung aufgehört. Die Zersetzung des Aethers bei verhältnissmässig so niedriger Temperatur hängt, aller Wahrscheinlichkeit nach, von Spuren unentfernter Jodverbindungen ab.

Die Untersuchung der wässrigen Auszüge, die NaJ und Salze organischer Säuren in Lösung enthielten, wurde auf dieselbe Weise ausgeführt, wie wir bei der Einwirkung von Jodoform auf Isobutylat beschrieben haben, nur wurden die Säuren nicht mit Hülfe von Weinsäure, sondern vermittelst überschüssiger Phosphorsäure frei gemacht. Wir erhielten etwa 7 Grm. des nicht völlig trocknen Säuregemisches. Bei der nachfolgenden Destillation fing die Flüssigkeit bei 100° zu sieden an; das Thermometer stieg ziemlich rasch auf 150° und zeigte längere Zeit 151°—156° an, bei 160° wurde die Vorlage gewechselt, bis 170° destillirte noch eine kleine Menge Flüssigkeit, wobei im Destillationsapparat ein scheinbar nicht unzersetzt destillirender Rest (ungefähr 1 Grm.) zurückblieb.

Der bis 160° übergegangene Antheil bestand aus Isobuttersäure mit Beimengung von Wasser. Das mittelst $CaCO_3$ hergestellte Calciumsalz bildete lange, nadelförmige Krystalle.

Die Bestimmung von Calcium- und Krystallwassergehalt gab folgende Zahlen:

1. 0,2223 Grm. der bei 100° bis zu constantem Gewicht getrockneten Substanz gaben 0,058 Grm. CaO.

2. 0,2643 Grm. der zwischen Papier gepressten Krystalle verloren bei 100° 0,0776 Grm.

Daraus ergiebt sich:

	Ber. f. $Ca(C_4H_7O_2)_2$:	Gefunden:
Ca	18,69	18,53 %
	Ber. f. $Ca(C_4H_7O_2)_2+5H_2O$:	
H_2O	29,60	29,36 %.

Der im Destillirapparat zurückgebliebene, über 170° siedende Rest bestand, wie es ein directer Vergleich ergab, zum grössten Theile aus Octolacton, das wir aber in Folge der geringen Mengen nicht rein darstellen konnten.

3. Die Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat.

Um die Produkte der Einwirkung von Jod auf Natriumisobutylat zu untersuchen, wurde auf folgende Weise verfahren: 23 Grm. Natrium wurde unter Erwärmen in 230 Grm. käuflichem Isobutylalkohol (von Kahlbaum), der sich in einem geräumigen, weithalsigen Kolben mit Rückflusskühler befand, aufgelöst. In dem Pfropfen des Kolbens befand sich ausser dem Vorstoss

noch ein weiter Trichter, der zum Eintragen des Jods diente und seinerseits wieder durch einen Pfropfen geschlossen werden konnte. Nach Auflösen des Natriums, was gewöhnlich mehrere Stunden in Anspruch nahm, wurde der Kolben durch Wasser gekühlt und darauf allmählich unter Schütteln das Jod eingetragen. Es tritt hierbei eine stürmische Reaction, gleich wie bei der Einwirkung von Jodoform, ein: das beim Abkühlen erstarrte Alkoholat wird bald flüssig und der Kolbeninhalt geräth beim jedesmaligen Eintragen von Jod in ein lebhaftes Sieden und wird milchig in Folge des sich ausscheidenden Natriumjodids. Nachdem 50—60 Grm. Jod eingetragen sind, wird die Reaction jedoch weniger lebhaft, die Färbung vom Jod erhält sich verhältnissmässig länger und zuletzt tritt ein Moment ein, wo dieselbe schon nicht mehr verschwindet; die Menge des zugeschütteten Jods beträgt dann 115—116 Grm. Zur Ueberführung des ganzen zur Reaction angewandten Natriums in das Jodid sind 127 Grm. Jod erforderlich.

Im Ganzen haben wir auf diese Weise etwa 810 Grm. Jod verarbeitet. Die weitere Behandlung der Reactionsprodukte war genau dieselbe wie bei der Einwirkung von Isobutylat auf Jodoform. Zu der noch heissen Flüssigkeit wurde Wasser zugegossen und nach sorgfältigem Schütteln wurden die entstandenen Schichten mittelst eines Scheidetrichters getrennt.

Die durchsichtige, braun gefärbte, alkoholische Schicht wurde zwei bis drei Mal mit dem gleichen Volum heissen Wassers gewaschen, von der wässrigen Schicht getrennt und ohne vorhergehendes Trocknen der Destillation unterworfen. Letztere wurde bei 130° unterbrochen, während der über 130° siedende Rückstand, welcher bei der jedesmaligen Behandlung 28—29 Grm. betrug, zur Befreiung von harzigen Substanzen mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde; der bedeutend grössere Theil ging hierbei verhältnissmässig leicht über, indem im Destillat ein fast farbloses Oel aufschwamm, ein kleinerer Theil destillirte dagegen mit den Wasserdämpfen viel schwieriger, und das jetzt gesondert aufgefangene Destillat war ein ziemlich dickes, braun gefärbtes Oel. Im Kolben blieb eine schwarze, harzige Masse zurück. Die erhaltenen Destillate wurden vom Wasser getrennt und unter vermindertem Druck (von 38 Mm.) durchfractionirt. Nach Vertreibung des Wassers

und Isobutylalkohols auf dem Wasserbade (die überdestillirende Flüssigkeit besass einen leichten Geruch nach Isobutylisobuttersäureester) ging das mit den Wasserdämpfen flüchtigere Oel bei der ersten Destillation (von etwa 140 Grm.) fast vollständig zwischen 118°—128° über, während von dem schwerer flüchtigen Oele bis zu 130° (unter demselben Drucke) nur ein unbedeutender Theil überging, und das Thermometer, ohne irgendwo stehen zu bleiben, bis auf 160° stieg. Den verhältnissmässig geringen, zwischen 130°—160° übergegangenen Antheil, der schwach gelb gefärbt war, haben wir nicht genauer untersucht.

Nach zwei systematischen Destillationen wurde aus der ersten Fraction eine zwischen 118°—120° (bei 30—31 Mm.) siedende Substanz isolirt. Dieselbe wurde zur Entfernung des in ihr enthaltenen Jods mehrere Stunden hindurch (unter vermindertem Drucke) mit molekularem Silber gekocht und dann über letzterem auch destillirt. Es gelang jedoch auf diese Weise nicht, das Jod vollständig zu entfernen. (Erwärmen mit Silber bei höherer Temperatur oder Kochen mit alkoholischer Kalilösung konnten wegen eintretender Zersetzung nicht angewandt werden). Eine Verbrennung ergab für den Körper die Zusammensetzung $C_{12}H_{26}O_3$.

0,2493 Grm. Substanz gaben 0,2633 Grm. H_2O u. 0,6027 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{12}H_{26}O_3$:	Gefunden:
C	66,05	65,93 %
H	11,92	11,72 „.

Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen $C_{12}H_{26}O_3$ stimmen mit denjenigen der bei der Reaction des Jodoforms auf Isobutylat entstandenen Substanzen vollkommen überein. Die etwas niedrigere Siedetemperatur (118°—120°, anstatt 122°—125°) erklärt sich dadurch, dass wir, um Zersetzung zu vermeiden, unter niedrigerem Drucke (30 Mm. statt 36 Mm.) destillirt haben. Die so erhaltene Substanz scheint in der That reiner gewesen zu sein (d. h. weniger das Zersetzungsprodukt $C_8H_{16}O_2$ enthalten zu haben); dafür spricht, abgesehen von den Daten der Analyse, auch das geringere specifische Gewicht, das = 0,8992 war (oben war 0,9041 gefunden worden).

Die wässrige Schicht wurde bis zu beginnendem Auskrystallisiren des Natriumjodids eingedampft (um den Alkohol

zu verjagen) und darauf mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzt. Die dabei frei gewordenen Säuren wurden durch mehrmaliges Behandeln mit Aether ausgezogen, letzterer auf dem Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand fractionirt. Das bis zu 175° Uebergegangene fing bei einer neuen Destillation bei etwa 100° zu sieden an, indem bis zu 110° zurückgebliebener Aether, Wasser und etwas Isobuttersäure übergingen; darauf stieg das Thermometer schnell bis zu 150° und zwischen 155° und 159° ging die Hauptmenge der Flüssigkeit (ungefähr 20 Grm.) über. Ueber 159° siedete nur ein sehr unbedeutender Theil. Schon die Siedetemperatur und der charakteristische Geruch liessen nicht daran zweifeln, dass Isobuttersäure vorlag. Es wurde dennoch aus der Fraction 155°—159° mittelst Silbercarbonat das Silbersalz dargestellt, das in den für die Isobuttersäure charakteristischen Täfelchen krystallisirte.

0,2719 Grm. des im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1500 Grm. = 55,17 % Ag ausmacht. Die Formel $C_4H_7O_2Ag$ verlangt Ag = 55,38 %.

Der über 175° siedende Rückstand von der ersten Destillation, der braun gefärbt war, wurde in trockenem Aether gelöst, um die vorhandenen anorganischen Beimengungen (wahrscheinlich Natriumjodid) zu entfernen; zugleich mit den letzteren schied sich auch eine geringe Menge von Harz aus. Aus der abfiltrirten Lösung wurde der Aether auf dem Wasserbade verjagt, und der Rückstand unter einem Druck von 37—38 Mm. destillirt. Hierbei wurden folgende Fractionen erhalten: 1. bis zu 105° mit dem scharfen Geruch der Isobuttersäure, 2. 105° bis 128° (0,5 Grm.) (eine Probe mit Brom zeigte das vollständige Fehlen von ungesättigten Säuren in dieser Fraction), 3. 128°—150° (3,5 Grm.) und im Rückstande eine harzige Substanz. Da die Fraction 128°—150° den Geruch des oben beschriebenen Lactons (s. S. 236) besass, so wurde sie bei gewöhnlicher Temperatur mit einer gesättigten Sodalösung behandelt. Hierbei schwamm eine unlösliche Schichte auf. Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und letzterer auf dem Wasserbade abdestillirt. Der im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Rückstand siedete bei der Destillation unter 37—38 Mm. Druck zwischen 130°—135°, während die Haupt-

menge zwischen 132°—134° überging. Die Analyse dieser letzteren, gesondert aufgefangenen Fraction führte zu folgenden Resultaten:

0,2198 Grm. der Subst. gaben 0,1918 Grm. H_2O u. 0,5420 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	67,60	67,25 %
H	9,86	9,69 „ .

Das durch Erwärmen des Lactons mit einer Barytlösung erhaltene Baryumsalz ergab nach dem Trocknen bei 80° bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2549 Grm. des Salzes gaben 0,1294 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	30,11	29,83 %.

Die concentrirte Lösung des Baryumsalzes gab mit einer Chlorcalciumlösung das schwer lösliche Calciumsalz. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass sowohl bei der Einwirkung von Jod, als auch bei der Einwirkung von Jodoform auf Isobutylat ein und dasselbe Octolacton entsteht. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung, mit welcher die Fraction 128°—150° zur Erhaltung des Lactons behandelt worden war, schied sich eine ölförmige Säure aus, die allem Anscheine nach die Isobutyl-α-oxybuttersäure war. Leider war die Menge der Säure zur genaueren Untersuchung zu gering.

Die Einwirkung des Jods auf Natriumisobutylat stellt, wie zu ersehen ist, eine sehr bequeme Methode zur Gewinnung der Verbindung $C_{12}H_{26}O_3$ vor und ermöglicht folglich auch den α-Oxyisobutyraldehyd ohne Schwierigkeiten in verhältnissmässig bedeutenden Quantitäten darzustellen. Wir beabsichtigen, das Verhalten des Jods (und des Broms) zu Alkoholaten anderer einatomiger Alkohole zu untersuchen, da vorauszusehen ist, dass aus einigen vollkommen analoge Verbindungen entstehen werden.

Es bleibt uns noch die Frage über die Entstehung der Dimethylakrylsäure bei der Einwirkung von CHJ_3 auf das Isobutylat zu erörtern. Die Hoffnung, unter den Reactionsprodukten irgend eine mit dieser Säure in genetischem Zusammenhange stehende Verbindung aufzufinden, die den Schlüssel

zur Aufklärung der Synthese hätte geben können, hat sich, wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, nicht bestätigt. Eine Erklärung der Bildung dieser Säure unter der Einwirkung der Verbindungen, die wir erhalten haben, erscheint ziemlich schwierig. Man könnte vielleicht auf Grund der Arbeiten von Willgerodt[1]) über die Addition des Chloroforms zum Aceton annehmen, dass der Isobutyraldehyd (dessen Bildung, wie wir zu beweisen gesucht, aller Wahrscheinlichkeit nach stattfindet) sich mit CHJ_3 verbinde und das Jodanhydrid der Ortho-α-oxyisovaleriansäure gebe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,COH + CHJ_3 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH(OH)\,.\,CJ_3\,;$$

doch die Entstehung der Dimethylakrylsäure aus dieser Verbindung würde allen bis jetzt vorhandenen Beobachtungen widersprechen, nach denen die α-Oxysäuren (mit Ausnahme der tertiären Dialkyloxalsäuren), nicht die Eigenschaft besitzen, unter Wasserabspaltung in ungesättigte Säuren überzugehen.[2]) Dieselben Schwierigkeiten stellen sich der Annahme entgegen, dass die Dimethylakrylsäure (richtiger die Oxyisovaleriansäure) sich auf Kosten einer Condensation des Isobutyraldehyds mit der Ameisensäure bilde:

$$C_4H_8O + CH_2O_2 = C_5H_{10}O_3\,;$$
$$C_5H_{10}O_3 - H_2O = C_5H_8O_2.$$

Die Möglichkeit einer Condensation des Oxymethylens (dessen Aethers) mit der Isobuttersäure (entsprechend der Gleichung $CH_2O + C_4H_8O_2 = C_5H_8O_2 + H_2O$) ist scheinbar ausgeschlossen, weil gerade bei der Einwirkung von CH_2J_2 auf das Isobutylat nicht einmal Spuren einer ungesättigten Säure erhalten worden sind. Wir entschliessen uns daher, die fol-

---

[1]) Willgerodt, Ber. 14, 2451; 16, 1585. Dies. Journ. [2] 37, 361.

[2]) Selbst wenn man die Möglichkeit des Wasserverlustes aus den α-Oxysäuren unter den gegebenen Bedingungen zugiebt, so würde die Bildung der α-Aethylmilchsäure (bei der Einwirkung vom Aethylat auf CHJ_3) unerklärlich bleiben, da dieselbe dann als ein Additionsprodukt der Alkohol-Elemente zu der Akrylsäure zu betrachten wäre und zwar gerade in der entgegengesetzten Ordnung, in welcher sich die Elemente des Wassers (unter der Einwirkung von Alkalien) mit letztgenannter Säure verbinden. Nach Erlenmeyer (Ann. Chem. 191, 282) entsteht in diesem Falle bekanntlich nur Hydrakrylsäure.

gende, freilich sehr hypothetische Erklärung über die bei der Einwirkung der Alkoholate auf CHJ_3 vor sich gehende Synthese der ungesättigten Säuren zu geben; dieselbe entspricht wenigstens den bis jetzt vorhandenen Daten besser als die vorhergehenden Speculationen. Man kann sich nämlich vorstellen, dass der gegenseitige Austausch von Jodoform und den Alkoholaten, welcher, wie bereits oben angegeben, allem Anscheine nach nicht bis zu Ende geht, bei der Bildung eines unbeständigen Substitutionsproduktes von zwei Jodatomen stehen bleibt.[1]) Im Falle des Aethylats würde dasselbe folgende Zusammensetzung haben:

$$CHJ_3 + 2C_2H_5ONa = CHJ\begin{cases} OCH_2 . CH_3 \\ OCH_2 . CH_3 \end{cases} + 2NaJ.$$

Giebt man nun zu, dass einer solchen Verbindung die Eigenschaft innewohnt, unter dem Einfluss von Alkoholat die Elemente des Jodwasserstoffs zu verlieren, so müssen daraus die folgenden, eigenartigen Oxyde entstehen:

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_3\;JCH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array} - HJ = \begin{array}{l} CH-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_3\;\;CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array},$$

welche durch Addition der Elemente des Alkohols Oxyaldehydderivate geben hönnen:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-O \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CH-OC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH.OH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-OC_2H_5 \\ | \\ CH_2\;\;CHOH \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; OC_2H_5 \end{array}$$

Wie die Bildung der Isobutylisobuttersäure auf Kosten von $C_{12}H_{26}O_3$ zeigt (s. S. 247), können solche Verbindungen

---

[1]) Es ist möglich, dass die Reduction des Jodoforms auf Kosten der Zersetzung folgender Verbindungen vor sich geht:

$$CHJ_3 + NaC_4H_9O = CHJ_2 . OC_4H_9 + NaJ;$$
$$CHJ_2 . OC_4H_9 = CH_2J_2 + C_4H_8O$$

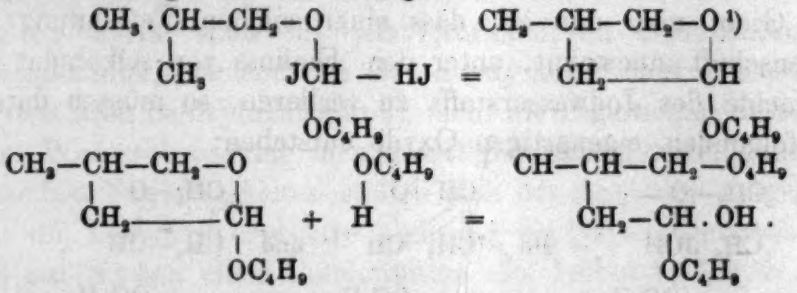
unter den Versuchsbedingungen Säuren geben, die im gegebenen Falle die Aethylmilchsäure, $CH_3 . CH(OC_2H_5) . COOH$, und die Aethylhydrakrylsäure, $HOCO . CH_2 . CH_2(OCH_2 . CH_3)$, sein würden.

Die erstere ist in der That, wie bekannt, von Butlerow erhalten worden; was die zweite anbetrifft, so wird dieselbe, nach der Analogie mit der Hydrakrylsäure zu schliessen, leicht die Elemente des Alkohols verlieren und dabei Akrylsäure liefern:

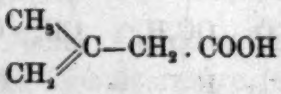
$$HOCO . CH_2 . CH_2(OC_2H_5) - C_2H_6O = HOCO . CH : CH_2,$$

welche gerade das zweite saure Reactionsprodukt bei der Einwirkung des Alkoholats auf Jodoform bildet.

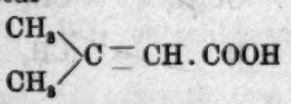
Unter Anwendung auf das Isobutylat führt das gegebene Schema zu folgenden Gleichungen:



Die letzterer Verbindung entsprechende Säure kann, unter Verlust der Alkohol-Elemente, eine ungesättigte Säure von der Structur



geben, die, indem sie eine Isomerisation erleidet, in die Säure übergehen muss, welche die der Dimethylakrylsäure allgemein zugeschriebene Structur



besitzt.[2])

---

[1]) Wir beschränken uns auf diesen Fall, weil die übrigen theoretisch möglichen Fälle der Ausscheidung von HJ zur Bildung von Isobutyloxyvaleriansäuren führen müssten, welche wir unter den Reactionsprodukten nicht aufgefunden haben.

[2]) Es ist übrigens Grund zur Annahme vorhanden, dass der Dimethylakrylsäure in der That die erste Formel entsprechen könnte. Aus den Arbeiten von Silber (Inaug.-Dissert., München 1877) und A. Hermann (Inaug.-Dissert., Zürich 1883, Zürcher u. Furrer) folgt nämlich,

Zum Schluss können wir nicht umhin, auf den Parallelismus hinzuweisen, der bei der soeben gegebenen Interpretation zwischen der Reaction des Jodoforms auf Alkoholate und der bekannten Reaction der Bildung aromatischer Oxyaldehyde bei der Einwirkung von Chloroform auf Phenolate[1]) zum Vorschein kommt: der Unterschied würde eben nur darin bestehen, dass die Oxyaldehyde (deren Derivate) der Fettreihe als weniger stabile Verbindungen unter gewissen Bedingungen eine weitere Veränderung erleiden und in die entsprechenden Säuren übergehen würden.[2])

Inwieweit die gegebene Interpretation der Wirklichkeit entspricht, müssen weitere Versuche zeigen.

Der grösste Theil vorliegender Arbeit ist von uns noch zu Lebzeiten des verstorbenen Prof. Butlerow in dessen akademischem Laboratorium ausgeführt worden.

---

dass die bis jetzt der Aethylkrotonsäure zugeschriebene Structurformel eigentlich der mit dieser isomeren Säure entspricht, welche infolge des Zerfalls der Diäthoxalsäure beim Erhitzen entsteht:

$$\begin{matrix}CH_3 . CH_2\\ CH_3 . CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH)COOH - H_2O = \begin{matrix}CH_3 . CH_2\\ CH_3 . CH_2\end{matrix}\!\!>\!C . COOH;$$

diese neue Isomere geht bei der Einwirkung hoher Temperatur oder starker Mineralsäuren in die sogen. Aethylkrotonsäure über. Hierauf fussend, schreibt Hermann der früheren Aethylkrotonsäure die einzig mögliche Structurformel $\begin{matrix}CH_2=CH\\ CH_3 . CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH . COOH$ zu. Sind diese Beobachtungen richtig, woran übrigens kaum gezweifelt werden kann, so müssen dem entsprechend auch die Formeln anderer zur Akrylsäurereihe gehörenden Säuren umgeändert werden; so z. B. müsste der Angelikasäure die jetzige Formel der Tiglinsäure gegeben werden (was Hermann (a. a. O. S. 62) auch bereits gethan hat, indem er dabei ankündigt, dass es ihm gelungen ist, durch Abspalten von Wasser, beim Erhitzen, aus der Aethmethoxalsäure die Angelikasäure zu erhalten); der Tiglinsäure käme dann die Formel $CH_2 : CH . CH(CH_3)COOH$ zu; und es müssten vielleicht auch die Formeln der flüssigen und festen Krotonsäure und der Dimethylakrylsäure verändert werden. Zur Entscheidung der Frage über die Structur der letzteren sind bereits von einem von uns einige Versuche in Angriff genommen worden.

[1]) Reimer u. Tiemann, Ber. 9, 824 u. 1268; Reimer, das. 423.

[2]) Ist diese Zusammenstellung richtig, so ist eine weitere Aufklärung einiger Seiten dieser Reaction vielleicht von der Erforschung der Natur der bei der Einwirkung von Chloroform auf die Phenolate entstehenden Nebenprodukte zu erwarten.

Der Monazit vom Ural;

von

C. W. Blomstrand.

Bei einer früher ausgeführten Untersuchung „über Cer- und Ytterphosphate vom südlichen Norwegen“ (Geol. Föreningens i Stockholm Förhandlingar 9, S. 160—187 ff.) ergab sich in Bezug auf die Zusammensetzung des Monazites als eine Hauptfrage, die Bedeutung der Thorerde als Glied des Ganzen festzustellen, sei es, wie man lange Zeit ohne weiteres annahm, als Bestandtheil des Phosphates oder, nach in späterer Zeit ausgesprochenen Ansichten, entweder ausschliesslich oder wenigstens theilweise eines beigemischten Silicates. Ein genauer Vergleich mit dem Ural-Monazite musste dann um so mehr wünschenswerth scheinen, weil der nach den bis jetzt vorliegenden Analysen darin enthaltene, sogar ungewöhnlich hohe Thorerdegehalt bei vollständiger Abwesenheit von Kieselsäure sowohl die Ansicht Penfield's (vgl. a. a. O. S. 180), dass die Thorerde nur einem mechanisch beigemischten Thorite angehöre, wie auch die meinige, nach welcher die Thorerde an Phosphorsäure, sowie an die ebenfalls, wie es scheint, nie fehlende Kieselsäure gebunden sei, ein für alle Mal ausschliesst. Für die definitive Entscheidung der Frage war eine erneute Analyse unerlässlich.

Nach vergeblichen Versuchen andererorts, das für die Untersuchung nöthige Material zu bekommen, gelang es mir zuletzt durch Vermittelung von Herrn Prof. Beilstein, aus den Sammlungen der Bergakademie in Petersburg auf einmal ganz zuverlässige und hinreichende Proben des Minerales zu erhalten. Ich benutze die Gelegenheit, sowohl dem Prof. Beilstein, wie dem Vorsteher erwähnter Sammlung, Herrn Conservator A. Lösch, welchem ich zunächst die Uebersendung der Mineralproben zu verdanken habe, hiermit meinen besten Dank für ihr sehr freundliches Entgegenkommen auszusprechen. Natürlich ist es in einem Falle wie diesem von ganz besonderer Wichtigkeit, dass die Localität, von welcher die Probe herrühren soll, die unzweifelhaft richtige ist.

Der sibirische Monazit von dem Ilmengebirge ist bekanntlich von allen der zuerst entdeckte, aber keineswegs deshalb der am vollständigsten bekannte. Von Breithaupt[1]) schon 1829 krystallographisch beschrieben und mit Namen belegt, wurde er zuerst von Kersten[2]) (ebenfalls 1829) analytisch bestimmt. Der Einzige, welcher meines Wissens später das Mineral analysirt hat, ist R. Hermann, dessen Untersuchungen wegen des lange andauernden Streites über die Gegenwart oder Nichtgegenwart der Thorerde ein ganz besonderes Interesse erhielten. Die Angabe[3]), dass sich diese Erde gar nicht im Minerale vorfand, wurde von Berzelius, dem Entdecker der Erde, bestritten, indem er[4]) „zur Entschuldigung Kersten's" mittheilt, dass „eine kleine, brieflich gesandte Probe sich wie Thonerde verhielt und Cer- oder Lanthanerde nicht enthielt". Bei einer dadurch veranlassten neuen Analyse[5]) blieb Hermann bei seiner Meinung stehen und erklärte, dass in der Sulfatfällung „nicht einmal eine Spur von Thorerde enthalten sein könnte". Bei einer späteren[6]) noch einmal erneuten Analyse wurde zuletzt, Dank der neuen Bestimmungsmethode nach dem Vorschlage von Chydenius, nicht nur die Gegenwart von Thorerde anerkannt, sondern auch ihre Menge bedeutend ($12^1/_2$ %) höher als die von Kersten gefundene angenommen. Es lässt sich freilich unter solchen Umständen nicht sagen, dass wir mit hinreichender Gewissheit die Zusammensetzung des Minerales kennen. Auch in Bezug auf die braune Artveränderung desselben, welche von Hermann unter dem Namen Monazitoid nach nur einmaliger Analyse beschrieben worden ist, muss dasselbe gelten.

Schon bei dem Berichte über die norwegischen Monazite habe ich mich gelegentlich der Frage über die besten Untersuchungsmethoden in Betreff der Monazitanalyse Hermann's zu der Bemerkung veranlasst gefunden, dass der Thorerdegehalt schon aus rein analytischen Gründen augenscheinlich zu hoch gefunden worden ist, indem seine Grösse wesentlich

[1]) JB. Berz. 1830, S. 164.
[2]) Pogg. Ann. 47, 385.
[3]) Dies. Journ. 1844, 33, 90.
[4]) JB. 1845, S. 284.
[5]) Dies. Journ. 1846, 40, 21. [6]) Das. 93, 109. 1864.

darauf zurückzuführen war, dass die mit Natriumthiosulfat nicht gefällte Erde fehlerhaft (etwa 3—5 Mal zu hoch) berechnet wurde. In Bezug auf die näheren Details hiervon, sowie auf die von mir benutzten Bestimmungsmethoden überhaupt auf die citirte Abhandlung (S. 161—165) verweisend, bemerke ich nur, dass die Bestimmung der Thorerde, mittelst unterschwefligsaurem Natron mit gehöriger Sorgfalt ausgeführt, ohne weiteres ganz befriedigende Resultate ergiebt. Zur Zersetzung wurde meistens Schwefelsäure angewandt. Das Wasser ist aus dem Glühverluste bestimmt worden.

Die erwähnten älteren Analysen von Kersten und Hermann mögen zunächst mitgetheilt werden:

	Kersten	H—n1	H—n2
Phosphorsäure	28,50	28,05	28,15
Zinnsäure	2,10	1,75	Spur
Thorerde	17,95	—	32,45
Cererde	24,78	37,36	35,85
Lanthanerde	23,40	27,41	
Manganoxydul	1,86	—	—
Kalk	1,68	2,26	1,55
Wasser	—	—	1,50
	100,27	96,83	99,50

Der Monazitoïd enthält nach Hermann:

Phosphorsäure	17,94	22,70
Tantalsäure	6,27	3,75
Ceroxydul	49,35	—
Lanthanerde	21,30	—
Kalk	1,50	—
Wasser	1,86	—
	97,72	

In Bezug auf das Vorkommen des Minerales wurde von Herrn Lösch mitgetheilt, dass es in Pegmatitgängen östlich von dem Ilmensee an vier verschiedenen Stellen, die man jedoch in der Sammlung nicht von einander getrennt gehalten hat, angetroffen worden ist. Uebrigens kommt es augenscheinlich an jeder besonderen Stelle viel sparsamer vor, als an den vielen norwegischen Fundorten des Minerales.

Nach dem äusseren Aussehen und demnach annehmbaren Reinheitsgrade waren die Proben auf drei verschiedene Nummern vertheilt, mit schriftlich gelieferten näheren Angaben über die Beschaffenheit, welche hier mitgetheilt werden mögen.

Probe Nr. 1.

„Besser scheinendes Material, zumeist aus durchsichtigen oder durchscheinenden Splittern oder Bruchstücken bestehend (es haftet freilich stellenweise noch Feldspath und Glimmer an und sind auch lose Partikeln beider Mineralien dabei".)

Farbe licht rothbraun. Leicht nach den glänzenden Durchgangsflächen zersplittert. Pulver blass gelblich. Spec. Gew. 5,01. (Nach Breithaupt 4,93, nach Kersten 4,922 bis 5,019.)

In zwei Analysen von 0,9165 Grm. und 0,6034 Grm., jene durch Zersetzung mit Schwefelsäure, diese mit kohlensaurem Natronkali, wurde erhalten:

	Anal. 1:	Anal. 2:	Mittel:	Sauerstoff:	
Phosphorsäure . .	27,17	27,48	27,32	15,397	5
Zinnsäure	0,95	—	0,95	0,202	0,254
Kieselsäure . . .	1,09	1,65	1,37	0,580	
Thorerde	5,62	5,49	5,55	0,667	0,216
Cererde	31,31	—	31,31	4,568	3,014
Lanthanerden . .	31,86	—	31,86	4,635	
Yttererden	0,52	—	0,52	0,082	
Eisenoxyd	0,11	0,41	0,26	0,078	0,063
Thonerde	—	0,13	0,13	0,060	
Kalk	0,55	—	0,55	0,157	
Wasser	—	0,41	0,41	0,364	0,118
			100,23		

Bei dem auffallend niedrigen Thorerdegehalte schien es von Nöthen, die zweite Analyse auszuführen. Das Resultat blieb in der Hauptsache dasselbe.

Wenn die gefundenen Sauerstoffrelationen bei Phosphorsäure, zweiatomigen Säuren, Basen und Wasser:

5,00 : 0,254 : 3,293 : 0,118 zu
5 : 0,26 : 3,26 : 0,12

abgerundet werden, würde sich die allgemeine Formel ergeben:

$$100(3RO, P_2O_5) + 13(2RO, SiO_2) + 12H_2O.$$

Die Thorerde könnte hier völlig dem Silicate angehören. Wenn man die Relation zwischen Thorerde und den übrigen Basen (ausser den Cererden) statt 0,216 : 0,063 gleich 0,20 : 0,06 annimmt, sollte sich als mehr aufgelöste Formel ergeben:

$$(Ce, La)_2(O_3PO)_2 + 0{,}1\ ThO_4Si + 0{,}03\ R_2O_4Si + 0{,}12H_2O$$
oder $$20(Ce, La)_2(O_3PO)_2 + 2\ ThO_4Si + 0{,}6\ R_2O_4Si + 2{,}4\ H_2O.$$

Der Monazit ist vergleichweise rein und entspricht völlig unter den von mir untersuchten norwegischen Monaziten den zuerst angeführten, an Thorerde weniger reichen.

Probe Nr. 2 (nach Lösch Nr. 3.)

„Ein Bruchstück eines grösseren Krystalls (Monazitoïd?), der vielleicht, wenn sich brauchbares Analysenmaterial daraus gewinnen lässt, eine besondere chemische Prüfung verdiente."

Farbe dunkler gelbbraun, spröde, im Bruche splitterig, fettglänzend. Pulver blass gelblich. Spec. Gew. 5,266. Länge des Krystalles um $2^1/_2$ Cm., grösste Dicke nahezu 1 Cm. Uebrigens wenig regelmässig entwickelt.

Bei der Analyse von 0,696 Grm. (mit Schwefelsäure) wurde erhalten:

Phosphorsäure . .	25,09	Sauerstoff	14,135	5
Zinnsäure	0,43		0,092	0,579
Kieselsäure . . .	2,90		1,546	
Thorerde	17,82		2,143	0,758
Cererde	34,90		5,091	2,730
Lanthanerden . .	17,60		2,560	
Yttererden . . .	0,43		0,067	
Eisenoxyd	0,43		0,129	0,082
Kalk	0,36		0,103	
Wasser	0,56		0,498	0,176
	100,52			

Der Thorerdegehalt ist also hier fast ganz derselbe, wie der von Kersten gefundene. Dagegen ist der Phosphorsäuregehalt nahezu $3^1/_2\,\%$ niedriger. Weil dieses abweichende Resultat besondere Bestätigung erforderte, so wurde eine zweite Analyse (von 0,5385 Grm.) durch Aufschliessen mit Alkalicarbonat ausgeführt, aber der Phosphorsäuregehalt wurde sogar etwas niedriger gefunden = 24,46, der von Thorerde etwas höher = 18,19 und Kieselsäure = 3,15. Die höchste Phosphorsäurezahl für die richtigste annehmend, habe ich im Uebrigen die erste Analyse allein gelten lassen, statt das wenig abweichende Mittel von beiden in Anwendung zu bringen.

Mit den Sauerstoffrelationen (wie bei Probe 1) statt

$$5 : 0{,}579 : 3{,}570 : 0{,}176$$
$$5 : 0{,}58 : 3{,}58 : 0{,}18$$

gesetzt, würde der allgemeine Ausdruck des Ganzen:

$$100(3RO,P_2O_5) + 29(2RO,SiO_2) + 18H_2O.$$

Die Cererden sind hier nicht zur Sättigung der Phosphorsäure hinreichend. Unter Annahme, dass nur Thorerde das Phosphat ergänzt, wären mit den Cererden als Ausgangspunkt die Sauerstoffrelationen bei:

$P_2O_5 : Ce_2O_3 : ThO_2 : SiO_2 : ThO_2 : RO : H_2O$
5,49 : 3 : 0,297 : 0,636 : 0,536 : 0,09 : 0,193 oder nahezu:
5,5 : 3 : 0,30 : 0,64 : 0,54 : 0,10 : 0,20

Hieraus ergäbe sich die Formel:

$(Ce, La)_2(O_3PO)_2 + 0{,}05\ Th_3(O_3PO)_4 + 0{,}27\ ThO_4Si + 0{,}05\ R_2O_4Si + 0{,}2\ H_2O$
oder $20(Ce, La)_2(O_3PO)_2 + Th_3(O_3PO)_4 + 5{,}4\ ThO_4Si + R_2O_4Si + 4H_2O$.

Mit aller Wahrscheinlichkeit liegt hier das Gegenstück zu dem von Kersten analysirten Monazite vor. Das Mineral ist ein Ceriumthoriumorthophosphat mit einem innig beigemischten Silicate, zu welchem nahezu $^2/_3$ der ganzen Thoriummenge (oder, wenn man so lieber will, die entsprechende Menge von Cermetallen) zu rechnen wäre.

Probe Nr. 3 (nach Lösch Nr. 2.)

„Weniger gutes, wohl zum Theil verwittertes Material. Darunter einige rundliche Krystalle von rothbrauner Farbe."

Kleine, undeutliche Krystalle und Krystallfragmente von meistens matt graubrauner Farbe ohne deutliche Durchgänge.

Ohne Rücksicht auf die augenfällige Unreinheit des Materiales schien mir eine analytische Bestimmung um so wünschenswerther, weil möglicherweise hier wirklich ein Analogon des sogenannten Monazitoïdes von Hermann vorlag, wie es augenscheinlich nicht, trotz der Vermuthung des Uebersenders, bei der vorigen Probe (des einzelnen Krystalles) der Fall gewesen war. Dass dieses Mineral, wie es schon Kokscharow ausgesprochen hat, nur ein mehr als gewöhnlich unreiner Monazit sei, war allerdings sehr wahrscheinlich. Aber auch die Art und Weise der Verunreinigung war für die vorliegende Frage von besonderem Interesse.

Zur Untersuchung wurden drei Krystallfragmente mit einem Gesammtgewicht von 1,12 Grm. genommen. Spec. Gew. ungewöhnlich niedrig = 4,87.

Die Analyse war besonders wegen des hohen Mangangehaltes in mehr als gewöhnlichem Grade beschwerlich (überhaupt gehört, beiläufig gesagt, das Mangan zu den am schwie-

rigsten genau bestimmbaren Bestandtheilen der Pegmatitmineralien) und konnte auch nicht in allen Stücken hinreichend variirt werden. Die Theilung der Erden in der ersten Analyse misslang vollständig wegen Substanzverlustes. Zur Controlanalyse musste eine geringere Menge, 0,3665 Grm., ausreichen. Neues Material anzuwenden, wozu es allerdings nicht an Gelegenheit fehlte, konnte zu wenig nützen, weil Constanz in der Zusammensetzung bei den verschiedenen Probestückchen kaum zu erwarten war. Die erhaltenen Resultate möchten jedoch für den Zweck der Analyse hinreichende Genauigkeit besitzen.

Phosphorsäure . .	19,13	Sauerstoff 10,777	5
Zinnsäure	0,40	0,085	2,432
Kieselsäure . . .	9,67	5,157	
Thorerde	16,64	2,013	0,934
Cererde	22,88	3,338	2,666
Lanthanerden . .	14,69	2,137	
Yttererden . . .	1,71	0,270	
Thonerde	2,90	1,364	1,751
Eisenoxydul . . .	3,56	0,791	
Manganoxydul . .	4,89	1,102	
Kalk	1,25	0,357	
Magnesia	0,40	0,160	
Wasser	0,71	0,631	0,292
	98,83		

Wenn man sich erlaubt, die Sauerstoffrelationen statt 5 : 2,432 : 5,351 : 0,292 auf 5 : 2,4 : 5,4 : 0,3 abzurunden, so würde sich als allgemeine Formel ergeben:

$$100(3RO, P_2O_5) + 120\ (2RO, SiO_2) + 30H_2O.$$

Die Zahl der Moleküle wäre also hier beim Silicate sogar grösser als beim Phosphate.

Die Ceroxyde sind auch in dieser Form von Monazit unzureichend, um die Phosphorsäure, wie gering auch ihre Menge ist, vollständig zu sättigen. Vorausgesetzt, dass nur Thorerde das fehlende ergänzt, würde nach den Sauerstoffrelationen bei:

P_2O_5	: Ce_2O_3	: ThO_2	: SiO_2	: ThO_2	: RO	: H_2O	
5,62	: 3	: 0,37	: 2,73	: 0,67	: 1,97	: 0,32,	gesetzt
= 5,6	: 3	: 0,36	: 2,6	: 0,7	: 1,9	: 0,3,	

sich die nähere Formel ergeben:

$$20(Ce, La)_2(O_3PO)_2 + 1{,}2\ Th_3(O_3PO)_4 + 7\ ThO_4Si + 19R_2O_4Si + 6H_2O.$$

Ich habe der Einfachheit wegen Eisen und Mangan als Oxydule genommen. Dass sie zum grösseren oder geringeren Theil als Oxyde wirken, ist allerdings nicht unwahrscheinlich. Sind sie ausschliesslich als Oxyde darin, so würde sich die Summe des Ganzen zu 99,77%, und die Sauerstoffmenge der Basen zu 5,49 (auf 5 für P_2O_5) ergänzen.

Uebrigens braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Formel nichts anderes beansprucht, als ein ungefähres Bild der Zusammensetzung zu geben. Jedenfalls lässt sich nicht annehmen, dass nur Feldspath und Glimmer des Muttergesteins das bis zu $^1/_3$ (32,51%) des Ganzen ausmachende Silicat constituiren. In irgend einer nennenswerthen Menge mechanisch beigemischt, möchten sie sich schon für das blosse Auge bemerkbar gemacht haben, aber sogar bei der mikroskopischen Schliffprobe eines Krystalles ganz ähnlicher Art, wie die zur Analyse angewandte, waren sie in keiner Weise zu erkennen.

Einer solchen Annahme widerspricht auch der hohe Mangangehalt, der wenigstens nicht Bestandtheil des Feldspathes sein kann. Nach der zuletzt angeführten Formel würde im Silicate R_2O_4Si der Gehalt von MnO auf 36,24% Kieselsäure bis zu 23,98% ausmachen. Man möchte kaum umhin können, auch hier ein in irgend einer Weise thoritartiges Mineral dem Phosphate beigemischt anzunehmen.

Beim Vergleich der allgemeinen Resultate, zu welchen ich gekommen bin, mit den Ergebnissen der älteren Analysen des Ural-Monazites wäre hauptsächlich folgendes zu bemerken:

1. Kieselsäure fehlt niemals. Die wechselnde Menge derselben steht augenscheinlich in nahem Zusammenhange mit dem wechselnden Gehalte an Phosphorsäure, welche ich nie in so grosser Menge gefunden habe, wie es früher angegeben worden ist.

2. Auch die Menge der Thorerde ist sehr wechselnd. Der höchste von mir beobachtete Gehalt daran ist fast genau derselbe, wie der Anfangs von Kersten gefundene (etwa 18%), was nur um so mehr die Annahme bestätigt, dass die $32^1/_2$% nach der letzten Bestimmung von Hermann nicht mit hin-

reichender Sicherheit dem wirklichen, jedenfalls weniger hohen Gehalte an Thorerde in der untersuchten Probe entsprechen.

Dass bei früheren Analysen die Kieselsäure ganz unerwähnt bleibt, braucht keineswegs darin seine Ursache zu haben, dass kieselsäurefreier Monazit zur Untersuchung vorlag, sondern nur darin, dass man aus leicht erklärlichen Gründen die Versuche unterliess, ihre Gegenwart oder Abwesenheit nachzuweisen, und deshalb auch sie gänzlich übersah. Zum Aufschliessen diente Schmelzen mit Soda (Kersten) oder kaustischem Natron (Hermann). Wenn, wie es ohne Zweifel hier der Fall war, die bei Auskochung mit Wasser erhaltene alkalische Lösung ohne vorhergehendes Abdampfen mit Salzsäure zur Trockne weiter behandelt wird, so kann nur zu leicht ein geringer Gehalt von Kieselsäure in der Flüssigkeit gelöst bleiben, und so der Beobachtung vollständig entgehen, nur sich durch die etwas vermehrte Menge von phosphorsaurem Blei (Kersten) oder Magnesia zu erkennen gebend.

Da diese Verhältnisse für eine richtige Beurtheilung der älteren Analysen bedeutungsvoll sind, so mag das bezüglich derselben Angeführte hier mitgetheilt werden.

Kersten giebt bezüglich der durch Auskochen der Schmelze mit Wasser erhaltenen Lösung an: „Die alkalische Flüssigkeit neutralisirte man in der Wärme mit Essigsäure. Hierbei schieden sich einige wenige weisse Flocken ab, die durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt wurden. Letztere fällte ich mit essigsaurem Bleioxyd.“ Die ungelöste Kieselsäure wurde also nicht berücksichtigt. Die in der Flüssigkeit gelöste musste als Bleisilicat in der Phosphatfällung bleiben.

Im Berichte Hermann's über seine letzte Analyse[1]) kommt folgendes (etwas abgekürzt) vor: „Nach dem Schmelzen des geglühten Minerals mit Natronhydrat erhielt man eine alkalische Lösung, die, mit Salzsäure schwach übersäuert, mit H_2S nur eine Spur von Schwefelzinn, mit schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak dagegen eine beträchtliche Fällung gab.“ Dass eine sauer gemachte Alkalisilicatlösung eine bedeutende Menge Kieselsäure aufgelöst halten kann, ist hinreichend bekannt. Wenn, wie es hieraus hervorzugehen scheint,

[1]) Dies. Journ. **93**, 109.

in der schwach sauren Lösung unmittelbar mit Magnesiamixtur gefällt wurde, so musste jedenfalls auch die sonst durch Ammoniak ausfällbare Kieselsäure der Beobachtung entgehen.

In Betreff des Monazitoïdes von Hermann ist die einzige im vorigen erwähnte Beobachtung, welche sich in irgend einer Weise darauf beziehen könnte, dass diejenige der untersuchten Proben, worin man am ehesten diese besondere Monazitform zu erwarten hatte, sich wohl als in hohem Grade unreiner Monazit zu erkennen gab, aber ohne Spur von Tantalsäure, indem auch hier nur Kieselsäure die fremde Säure ausmachte. Natürlich lässt sich jedoch hieraus kein bestimmter Schluss ziehen über die nähere Beschaffenheit dieses von Hermann als besondere Artveränderung erwähnten Monazites. Ein dem Phosphate beigemischter Fergusonit (Samarskit u. s. w.) lässt sich allerdings wohl annehmen, aber in jedem Falle möchte dann nur von einer rein mechanischen und demnach auch sehr leicht erkennbaren Beimischung die Rede sein. Selbst habe ich niemals eine solche Verunreinigung angetroffen.

Das Endresultat der Untersuchung wäre also im vorliegenden Falle ganz dasselbe wie bei den zahlreichen früher von mir untersuchten Monaziten. Bei erneuter Untersuchung des Ural-Monazites haben sich keineswegs die durch die älteren Analysen angezeigten, sehr bedeutenden Abweichungen von dem sonst gewöhnlichen zu erkennen gegeben, und nichts hindert, auch hier dieselbe Auffassung in Anwendung zu bringen, zu der die Zusammensetzung sämmtlicher Monazite von anderen Fundorten Anlass gegeben hat.

Die wie sonst immer in sehr wechselnder Menge vorhandene Kieselsäure wäre auch hier als Bestandtheil eines dem Phosphate innigst beigemischten, ebenfalls gesättigten Silicates aufzufassen.

Es lässt sich allerdings am einfachsten annehmen, dass neben den gewöhnlichen Basen (CaO etc.) nur Thorerde und nicht Cer-Yttererden an Kieselsäure gebunden vorkommen. Es ergiebt sich jedoch hier unverkennbar aus den Analysen, dass man nicht mit Penfield die Thorerde ausschliesslich dem Silicate zurechnen kann, indem in der Mehrzahl von Fällen

die Cer-Yttererden nicht zur Sättigung der Phosphorsäure hinreichen.

Man könnte, beiläufig gesagt, nach der wechselnden Menge der Thorerde die Monazite überhaupt in drei Gruppen vertheilen, mit 4 %– 6 %, 8 %—11 % und 16 %—19 %, also nach dem niedrigsten Gehalte gezählt, etwa im Verhältnisse 1:2:4.

Zur ersten dieser Kategorien mit der geringsten Thorerdemenge gehörten unter den von mir untersuchten zwei norwegische mit 4,54 % und 3,81 %, und der hier unter Nr. 1 analysirte vom Ural mit 5,55 %, zu der zweiten mit etwa 9 % ThO_2 acht norwegische mit 9,60 %, 9,20 %, 9,34 %, 9,03 %, 9,57 %, 7,14 %, 9,05 %, 11,57 %, und ebenfalls zwei aus Schweden mit 8,35 % und 10,39 %, endlich zu der dritten, an Thorerde reichsten, der anfangs von Kersten und der nun von mir unter Nr. 2 untersuchte mit 17,95 % und 17,82 % aus dem Ural und, um nur einen amerikanischen zu erwähnen, der von Penfield bestimmte von Amelia mit 18,60 %. Ein so hoher Thorerdegehalt wie der von Hermann angegebene bis auf 32,45 % ist allerdings sehr zweifelhaft. Einen thorfreien Monazit habe ich meinestheils gar nicht angetroffen. Uebrigens gilt natürlich wegen der Thorerde in Allem das bezüglich der Kieselsäure Gesagte. Wenn sie nach den gewöhnlichen Bestimmungsmethoden nicht besonders gesucht wird, wird sie leicht völlig der Beobachtung entgehen.

In Bezug auf die besondere Frage über den chemischen Bau und die Entstehungsweise der Monazite, wie sie jetzt vorliegen, habe ich, abgesehen von dem hier schon im Vorigen mehr beiläufig Angeführten, eigentlich nur auf das meinestheils früher darüber Mitgetheilte[1]) zu verweisen. Einige Versuche, auch hier durch Schliffproben auf mikroskopischem Wege der Entscheidung dieser Frage näher zu treten, mögen jedoch erwähnt werden. Eine solche Probe ist, wie schon oben bemerkt wurde, von dem sehr unreinen Monazite Nr. 3 genommen worden, eine andere von dem einzelnen, als Nr. 2 bezeichneten grösseren Krystall. In beiden Fällen war das Resultat ganz dasselbe wie bei ähnlichen Versuchen mit einigen

[1]) Geol. För. Förhandl. 1887, 175 ff.

norwegischen Monaziten. Es mag genügen, folgende Aufzeichnung von Dr. Mats Weibull mitzutheilen: „Die Monazite sind ja augenscheinlich beide in Verwandlung zu einer amorphen, braunen Substanz begriffen, die sich in grösster Menge in Nr. 3 findet. Dagegen kann ich nicht einige Einschlüsse von fremden Mineralien entdecken."

Es möchte kaum möglich sein, eine andere Erklärung dieser eigenthümlichen Verhältnisse ausfindig zu machen, als die in dem oben citirten früheren Aufsatze über die norwegischen Monazite gegebenen. Das eingeschlossene Silicat wird am wahrscheinlichsten erst später durch die Einwirkung von in Wasser gelöster Kieselsäure, welche in entsprechender Menge Phosphorsäure verdrängt hat, entstanden sein, wenn auch allerdings eine anfängliche Beimischung des amorphen Silicates zum krystallisirenden Phosphate nicht ausgeschlossen ist. Die Vertheilung der Basen auf die beiden Säuren muss unter solchen Umständen rein willkürlich bleiben. Ob die Kieselsäure neben mehr gewöhnlichen Basen nur Thorerde und nicht ebensowohl Cererden bindet, kann nicht endgültig entschieden werden. In jedem Falle kann wohl nicht von einem eigentlichen Thorite im Sinne Penfield's die Rede sein, ohne Rücksicht darauf, dass diese Auffassung darin mit der meinigen übereinstimmt, dass ohne Mitnahme der Kieselsäure der chemische Bau der Monazite unerklärlich erscheint.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

54. Erstes Oxyd des vierwerthigen Alkohols aus Diallyl;

von

Sergius Reformatzky.

Unter den vierwerthigen Alkoholen ist zur Zeit mit Bestimmtheit nur ein Repräsentant bekannt, nämlich Erythrit: $C_4H_6(OH)_4$.

Durch Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Diallyl schien es möglich, einen ähnlichen Körper wie Erythrit zu erhalten, gemäss folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_{10} + 2HClO = C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$.
2. $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2 + 2KOH = 2KCl + 2H_2O + C_6H_{10}O_2$.
3. $C_6H_{10}O_2 + 2H_2O = C_6H_{10}(OH)_4$.

Da inzwischen die in ähnlicher Richtung ausgeführten Untersuchungen von S. Przybytek veröffentlicht[1]) sind, so erlaube ich mir, hier nur diejenigen aus meinen Versuchen anzuführen, welche zur Vervollständigung der citirten Untersuchungen dienen werden.

Durch Einwirkung einer wässrigen Unterchlorigsäurelösung auf Diallyl wird das Dichlorhydrin: $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ erhalten, welches mittelst Aether ausgezogen wird. Bei der Einwirkung von trocknem Kali auf die ätherische oder Benzol-Lösung des Dichlorhydrins resultirt wirklich Diallylbioxyd; doch dasselbe rein zu erhalten, ist sehr schwierig, da es immer chlorhaltig bleibt; dessen ungeachtet müssen wir diese Substanz den Reactionen nach für das Bioxyd halten; es ist nämlich eine neutrale Flüssigkeit von brennendem Geschmack, verbindet sich energisch mit HCl, nimmt Wasser auf und fällt $Mg(OH)_2$ aus den Magnesiumsalzen.

Verhalten des Diallylbioxyds gegen Wasser. — Das Bioxyd löst sich beim Umschütteln mit 15 Thln. Wasser nur wenig auf; nach 24 Stunden ist die Auflösung bei weitem

[1]) Ber. 18, 1350.

nicht vollständig; nach dreitägigem Erwärmen auf 100° ging fast alles Bioxyd in die Lösung über. Aus dieser Lösung wurde durch Concentriren eine schwer bewegliche Flüssigkeit von bitterem Geschmack erhalten, die leicht in Wasser und Alkohol, und sehr wenig in Aether löslich war; unter gewöhnlichem Drucke geht sie nicht ohne Zersetzung über. Die Analysen dieses Produktes gaben folgende Resultate:

1. 0,1932 Grm. der Substanz gaben 0,3761 Grm. CO_2 und 0,1501 Grm. H_2O. (Przybytek.)

2. 0,1980 Grm. der Substanz gaben 0,3920 Grm. CO_2 und 0,1630 Grm. H_2O. (Reformatzky.)

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	Erythrit $C_6H_{10}(OH)_4$:	Oxyd $C_6H_{10}O(OH)_2$:
C	53,09	53,99	48,00	54,54 %
H	8,61	9,14	9,33	9,09 „

Somit erscheint das erhaltene Produkt als das erste Oxyd (Anhydrid) des Hexylen-Erythrits. — Przybytek sagt, dass dieses Oxyd dennoch fähig ist, noch Wasser aufzunehmen und wenigstens theilweise in Erythrit überzugehen; er gewann nach 40 stündigem Erhitzen desselben mit 5 Thln. Wasser auf 100° ein Produkt, welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,1702 Grm. der Substanz gaben 0,3171 Grm. CO_2 u. 0,1265 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{10}(OH)_4$:
C	50,70	48,00 %
H	8,40	9,33 „

Nach meinen Versuchen muss man annehmen, dass im gegenwärtigen Falle Przybytek die Substanz nicht völlig trocken analysirt hat. Ich habe das Oxyd mit viel Wasser 12 Tage lang auf 100° erhitzt und nach Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbade den Rückstand im Exsiccator über H_2SO_4 5 Monate lang trocknen lassen. Bei der Analyse dieses Produktes wurden folgende Resultate erhalten:

0,1320 Grm. der Substanz gaben 0,2580 Grm. CO_2 u. 0,1145 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{10}O(OH)_2$:
C	53,30	54,54 %
H	9,63	9,09 „

Somit hat auch in diesem Falle das Oxyd kein Wasser aufgenommen, sondern blieb unverändert. Das Unvermögen desselben, Wasser aufzunehmen, wird wahrscheinlich durch eine besondere Gruppirung der Atome in demselben bedingt. Zu

dieser Frage werde ich noch zurückkehren. Die Möglichkeit, Hexylen-Erythrit aus Diallyl zu erhalten, hat E. Wagner[1]) beim Oxydiren desselben mit Kaliumpermanganat bewiesen; er erhielt hierbei eine sehr geringe Quantität einer krystallinischen Substanz vom Schmelzp. 95,5°. Nach den Resultaten der Analyse desselben muss seine Zusammensetzung durch die Formel $C_6H_{10}(OH)_4$ ausgedrückt werden. Ausser dem krystallinischen Produkt wird noch eine feste, an der Luft stark zerfliessliche Masse, gleichfalls von der Zusammensetzung des Erythrits, erhalten.

Essigsäureäther des ersten Oxyds des Erythrits aus Diallyl. — 7 Grm. reines Oxyd wurden mit 24 Grm. Essigsäureanhydrid (statt der zur Bildung des Vierfachessigäthers von Erythrit nöthigen 21,5 Grm.) in einem Rohre 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des Ueberschusses von Essigsäure und Anhydrid durch Abdampfen auf dem Wasserbade und dem Verweilen des flüssigen Rückstandes im Exsiccator über H_2SO_4 und CaO (im Vacuum) wurde der Aether, behufs Bestimmung der Acetyle, verseift.

0,6195 Grm. Aether verlangten zur Verseifung 6,96 Ccm. alkoholischer Aetzkalilösung (deren Titer = 0,0452756 Grm.), die 0,315118 Grm. KOH enthalten; dieser Quantität KOH entsprechen 0,241965 Grm. „CH_3CO".

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{10}O(CH_3COO)_2$:
CH_3CO	39,05	39,81 %.

Somit bildet sich unter den angegebenen Bedingungen der Zweifachessigäther des ersten Oxyds vom Erythrit. In der Meinung, dass das zehnstündige Erhitzen vielleicht für die Bildung des vierfachen Essigäthers nicht genügte, erhitzte ich den obigen Aether mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 53 Stunden lang auf 100°. Nach dem Reinigen des erhaltenen Produktes auf die oben beschriebene Weise verseifte ich dasselbe.

Hierbei verlangten 0,4410 Grm. Aether 5,02 Ccm. KOH (dessen Titer = 0,0452826 Grm.), die 0,2273186 Grm. KOH enthalten; dieser Quantität KOH entsprechen 0,1745 Grm. „CH_3CO".

	Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{10}(CH_3COO)_2$:
CH_3CO	39,58	39,81 %.

[1]) E. Wagner, Beiträge zur Oxydation der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen. Warschau 1888, S. 81.

Der Aether ist demnach beim erneuten Behandeln mit Essigsäureanhydrid unverändert geblieben; dieser Umstand überzeugt mich noch mehr, dass das erste Oxyd des Erythrits aus Diallyl dem Aethylenoxyd nicht ganz analog ist.

Von der Constitution des Diallyls,

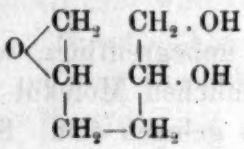
$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

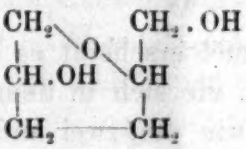
ausgehend, kann man dem aus diesem hervorgehenden Erythrit die einzig mögliche Formel:

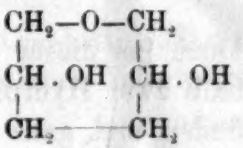
$$CH_2.OH{-}CH.OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH.OH{-}CH_2.OH$$

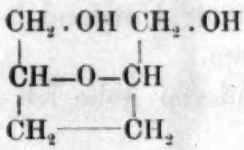
zuschreiben.

Da nun das Oxyd $C_6H_{10}O(OH)_2$ aus dem Erythrit durch Verlust eines Moleküls Wasser entsteht, und der Verlust des letzteren in Folge der Gegenwart von 4 Hydroxylgruppen auf viererlei Art geschehen kann, so werden auch für das erste Oxyd vier Formeln möglich sein:

1. 

2. 

3. 

4. 

Diese Frage nach der Constitution des Oxyds kann schwerlich in endgültiger Form gelöst werden; versuchen wir trotzdem, wenigstens die wahrscheinlichste Formel zu ermitteln.

Die erste Constitutionsformel kann nicht zugelassen werden, da ein solches Oxyd auf Grund seiner vollständigen Analogie mit dem Propylenoxyd $CH_2{-}CH{-}CH_3$ (O) verhältnissmässig leicht Wasser aufnehmen müsste, während das in Rede stehende Oxyd, wie meine Versuche zeigten, sich mit Wasser nicht verbindet. In meiner Abhandlung unter dem Titel: „Die gesättigten mehrmerthigen Alkohole“ (in russischer Sprache),

wies ich auf die zweite Formel, als die wahrscheinlichere für das Oxyd $C_6H_{10}O(OH)_2$ hin, wobei ich mich auf folgende Analogie stützte. J. Kablukoff[1]) sagt bei der Beschreibung des Glycerins aus Butallylmethylcarbinol, dass dessen Chlorhydrin mit KOH ein Oxyd bildet, welches sich mit Wasser nicht verbindet. Dieses Oxyd besitzt wahrscheinlich nicht die Constitutionsformel, welche ihr der Autor zuschreibt, d. h.

$$CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2-CH_2-CH.OH-CH_3,$$

da bei dieser Constitution das Oxyd Wasser aufnehmen müsste; dagegen muss man demselben folgende Formel geben:

$$CH_2-CH.OH-CH_2-CH_2-CH-CH_3;$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

wenn dem so ist, so muss man dem aus Diallyl erhaltenen Oxyd, analog dem von J. Kablukoff beschriebenen, die zweite Formel zuschreiben, d. h.

$$CH_2-CH.OH-CH_2-CH_2-CH-CH_2.OH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Doch bei dieser Formel erscheint es uns unbegreiflich, weshalb zwei Hydroxyle, die sich in dem nämlichen Molekül befinden und ganz so wie die zwei anderen gelegen sind, Elemente des Wassers verlieren, während die anderen zwei unverändert bleiben. Dieser Umstand bestimmt mich, auch von dieser Formel abzusehen.

Von den zwei anderen gebe ich den Vorzug der dritten Formel, d. h.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH.OH \quad CH.OH, \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 \qquad CH_2 \end{array}$$

da eine solche dem ersten Oxyd des fünfwerthigen Alkohols aus Diallylcarbinol analog ist, und ausserdem diese Annahme vollständig im Einklang steht mit dem Grundsatz von Eltekoff, dass die Oxyde, in welchen der Sauerstoff die am meisten hydrogenisirten Atome bindet, auch am schwersten Wasser aufnehmen.

---

[1]) J. Kablukoff, Glycerine, Moskau 1887, S. 128.

Die Entstehung eines Oxydes von einer solchen Constitution kann auf zweierlei Weise erklärt werden.

Das Diallylbioxyd, welches durch Einwirkung von KOH auf Chlorhydrin in Benzollösung erhalten wird, verwandelt sich, da es dem Aethylenoxyd völlig analog ist, durch Aufnahme von Wasser in den entsprechenden Erythrit; dieser letztere verliert durch Einfluss unbekannter, wahrscheinlich in den Gewinnungsumständen liegender Ursachen die Elemente eines Mol. Wasser auf Kosten der zwei primären Alkoholgruppen und giebt somit ein Oxyd von folgender Constitution:

$$CH_2-CH.OH-CH_2-CH_2-CH.OH-CH_2.$$
$$\quad\quad\quad

Beim siebentägigen Erwärmen des Oxyds aus Diisobutylen mit 3—4 Volumen Wasser gingen nur $^2/_3$ desselben in die Lösung über, welche nach dem Verdampfen eine sehr dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack gab, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen nicht löslich.

1. 0,3072 Grm. der Subst. gaben 0,6149 Grm. CO_2 u. 0,2682 Grm. H_2O.
2. 0,2442 Grm. der Subst. gaben 0,4876 Grm. CO_2 u. 0,2124 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_8H_{14}(OH)_4$:	$C_8H_{14}O(OH)_2$:
C	54,63	54,50	53,93	60,00 %
H	9,72	9,70	10,11	10,00 „

Die berechneten Zahlen stimmen mit den gefundenen nicht völlig überein; die Erklärung von Przybytek, dass der Mangel im Procentgehalte des Wasserstoffs durch Beimischung von Anhydridsubstanzen bedingt wird, ist unrichtig, denn das Bioxyd $C_8H_{14}O_2$ selbst enthält 9,85 % H, also mehr als bei der Analyse des Erythrits erhalten worden ist.

Wahrscheinlich war das analysirte Produkt nicht frei von mineralischen Bestandtheilen; wenn aber dem so ist, so ist es noch eine Frage, ob von Przybytek der Erythrit oder das erste Oxyd erhalten worden ist. Natürlich würde diese Frage durch Bereitung des Essigäthers leicht beantwortet sein, doch hat S. Przybytek diesen Versuch nicht angestellt.

Was das Bioxyd des Diisokrotyls betrifft, so verbindet sich dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser, und aus der concentrirten Lösung scheidet sich eine krystallinische Masse in Form grosser Prismen ab. Diese sind geruchlos und besitzen einen süsslichbittern Geschmack; beim Aufbewahren an der Luft verwittern sie und verwandeln sich in ein Pulver, welches bei 152°—154° schmilzt. Letzteres erscheint nach den Resultaten der Analyse als das erste Anhydrid des Erythrits: $C_8H_{16}O_3$. S. Przybytek nimmt an, dass die unverwitterten Krystalle selbst der Erythrit sind.

Vielleicht ist die Annahme auch richtig, möglich aber ist es auch, dass nicht Hydratwasser, sondern Krystallisationswasser fortgeht.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LIII. Ueber Dichlor-α-naphtochinondichlorid;

von

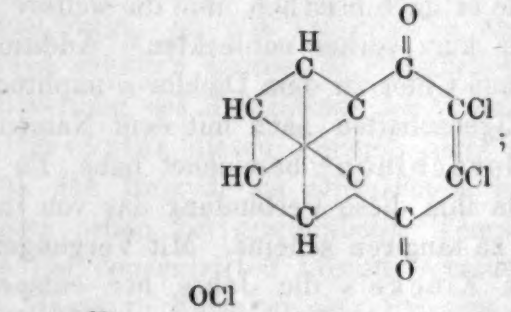
Ad. Claus.

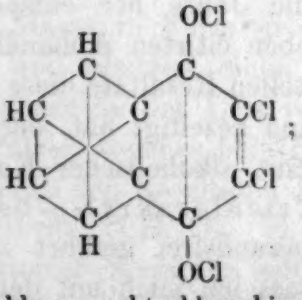
In dem letzten Hefte der Ann. Chem. 255, 356 ist von Zincke und Coaksey eine Untersuchung veröffentlicht, in welcher die in der Ueberschrift genannte Verbindung auf Grund des durch Oxydation mit alkoholischem Kali aus ihr entstehenden Produktes als unzweifelhaftes Derivat des Hydronaphtalins nachgewiesen in Anspruch genommen und dem entsprechend mit dem neuen Namen „Tetrachlor-α-diketohydronaphtalin“ belegt wird. — Als Zincke vor mehreren Jahren seine interessanten Arbeiten über die Halogenderivate der Phenole begonnen hatte, ersuchte er mich brieflich, ihm die weitere Untersuchung des von mir kurz vorher entdeckten[1]) Additionsproduktes von zwei Atomen Chlor zu dem Dichlor-α-naphtochinon, welches ich seinen Eigenschaften nach mit dem Namen „Dichlor-α-naphtochlorochinon“ bezeichnet habe, für einige Zeit zu überlassen, da ihm diese Verbindung das von ihm betretene Arbeitsgebiet zu tangiren scheine. Mit Vergnügen habe ich diesem Wunsche Zincke's die Jahre her entsprochen, und ich freue mich, nun aus der oben citirten Abhandlung zu ersehen, welche schönen experimentellen Resultate diese Untersuchung in Zincke's bewährter Hand gezeitigt hat: der Nachweis, dass die durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge entstehende chlorhaltige Säure „Trichlorakryl-o-benzoësäure“ ist, scheint auch mir einwandsfrei geführt zu sein. Weniger einverstanden aber muss ich mich mit den theoretischen, auf die Natur des Dichlor-α-naphtochinonchlorids daraus von Zincke und seinem Schüler gezogenen Schlussfolgerungen erklären; und ich halte mich jetzt, wo die an Zincke überlassene Untersuchung mit seiner neulichen

[1]) Ber. **19**, 1142.

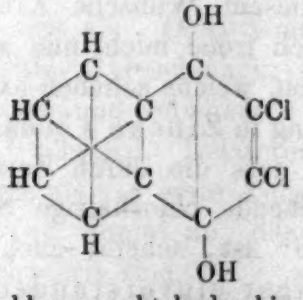
Veröffentlichung, wenn nicht ihren völligen, so doch jedenfalls einen gewissen Abschluss documentirt hat, für verpflichtet, in die Discussion über diesen Gegenstand wieder einzutreten, um so mehr, als es mir nicht zulässig erscheint, die dem Additionsprodukt bei seiner Entdeckung gegebene Bezeichnung so ohne weiteres durch einen neuen Namen verdrängen zu wollen, welchem, wenn man ihm überhaupt eine Berechtigung zuerkennen will, wie ich gleich zeigen werde, jedenfalls kein grösserer Anspruch auf eine solche zuerkannt werden kann, als der ursprünglichen Auffassung und Bezeichnung!

Nach der Ansicht, die ich damals sogleich ausgesprochen habe, als die Zusammensetzung $C_{10}H_4Cl_4N_2$ für unsere Verbindung festgestellt war, erscheint dieselbe als ein Chlorochinon in dem Sinn, dass sich bei ihrer Entstehung zwei Chloratome an die zwei Chinonsauerstoffatome unter Wiederherstellung der diagonalen Bindung zwischen den zwei Chinonkohlenstoffatomen ebenso angelagert haben, wie die Hydrochinone aus den Chinonen durch Addition von Wasserstoff entstehen:





Dichlor-α-naphtochlorochinon;

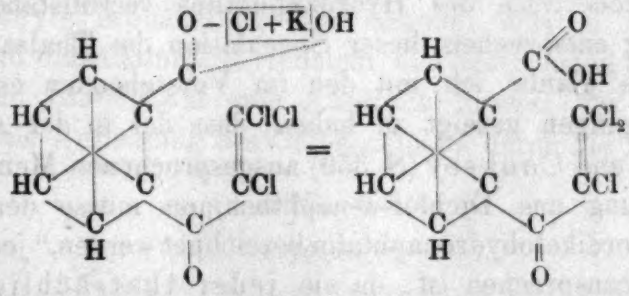


Dichlor-α-naphtohydrochinon.

Kann dieser Auffassung der Addition von Chlor gegenüber der den Chinonen eigenen Neigung, die centrale Bindung der paraständigen Chinonkohlenstoffatome herzustellen, schon an und für sich kaum ein ernster Widerspruch erwachsen, so entsprechen ihr andererseits die Eigenschaften

und die Reactionen unseres Dichlorids ohne Ausnahme: vor Allem steht die Farblosigkeit desselben, ebenso wie seine Fähigkeit, die beiden addirten Chloratome ganz glatt und leicht unter Regeneration des Chinones bei der Einwirkung von Zinnchlorür wieder abzugeben etc., damit im schönsten Einklang! (Das lässt sich allerdings für die von Zincke und Cooksey aufgestellte Formel eines Tetrachlordiketo-Hydronaphtalins nicht in gleicher Weise behaupten.) Und dass auch die von diesen Forschern neu aufgefundene Reaction der Ueberführung unserer Verbindung in Trichloräthenylketon-o-benzoësäure aus der Chlorochinonformel mindestens ebenso einfach ihre Erklärung findet, wie nach Zincke's Formel eines Hydronaphtalinderivates — das wird die folgende Betrachtung zweifellos klar legen.

Indem nämlich durch die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge die eine Chlorochinongruppe (C—O—Cl) unter Bildung von Chlorkalium in Carboxyl (resp. deren Kaliumsalz) übergeführt wird, muss dieses Kohlenstoffatom seine Bindung einerseits mit dem zweiten Chlorochinonkohlenstoffatom, andererseits mit dem ihm benachbart stehenden, mit einem Chloratom verbundenen Kohlenstoffatom lösen. Den beiden in Folge dessen frei werdenden Valenzen wird nun einfach in der Weise Genüge geleistet, dass die Gruppe (C—C—Cl) in (C=O) übergeht, also ihr Chloratom abgiebt, welches die frei gewordene Valenz des mit einem Chloratom verbundenen Kohlenstoffatomes sättigt, so die Gruppe (CCl_2) in dem Trichloräthenylrest bildend. Man sieht, die Structurformel der Trichlorakrylsäure folgert sich so von selbst nach dem Schema:



Wenn also in dem Aufsatz von Zincke und Cooksey (S. 359) gesagt ist: „Die Bildung einer solchen Säure, welche

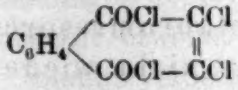
sich auch aus dem Hexachlorketon (II) darstellen lässt, dürfte wohl hinlänglich die Richtigkeit der Ansicht von Zincke bezüglich der Constitution der in Rede stehenden Verbindung beweisen, man müsste sonst die Natur der Hexachlorverbindung als Ketonchlorid in Zweifel ziehen und eine andere Formel für dasselbe aufstellen wollen, was aber zu unlösbaren Widersprüchen führen würde" — so beruht das eben auf einer durchaus irrigen Voraussetzung: denn diese Reaction unseres Dichlorids hat mit der Ableitung der Constitution des sogenanten Hexachlorketons von Zincke zunächst gar nichts zu thun, und wenn auch aus der letzteren Verbindung dieselbe Trichlorakrylbenzoësäure dargestellt werden werden kann, so liegt darin, ganz abgesehen von allem Anderen, doch noch lange nicht der entfernteste Beweis dafür, dass diese beiden Verbindungen in dem Zusammenhang stehen müssen, welchen die von Zincke und Cooksey (S. 358 und 359) zusammengestellten Formeln ausdrücken! Um das zu beweisen, müsste wenigstens für eine von ihnen nachgewiesen werden, dass sie durch einen einfachen Process in die andere übergeführt werden kann! Und bei der grossen Beständigkeit, welche einerseits in gewisser Hinsicht unser Chlorochinon selbst, andererseits aber das aus ihm so leicht regenerirte Dichlor-α-naphtochinon besitzt, sollte man, wenn zu ihm das Hexachlorketon Zincke's wirklich in einer so nahen Beziehung stände, erwarten, dass das letztere leicht in das erstere überführbar sein müsste: Das ist nun aber offenbar entschieden nicht der Fall. So schön es, das gebe ich zu, gewesen wäre, wenn die Claus'sche Verbindung, wie Zincke und Cooksey sagen, die Reihe der Chlorketoderivate des Hydronaphtalins vervollständigt hätte, so wenig entsprechen dieser Speculation die Thatsachen; und jedenfalls glaube ich mit den im Vorstehenden entwickelten Ueberlegungen gezeigt zu haben, dass der in der Arbeit von Zincke und Cooksey (S. 359) ausgesprochenen Meinung: „die Verbindung aus Dichlor-α-naphtochinon müsse demnach als Tetrachlordiketohydronaphtalin bezeichnet werden," jede Berechtigung abzusprechen ist, da sie jeder thatsächlichen Begründung entbehrt.

Natürlich soll, so entschieden auch diese Zurückweisung

von Zincke's Interpretation gemeint ist, damit nicht gesagt sein, dass nun die Structur des Chlorochinons für sicher nachgewiesen zu erachten sei. Im Gegentheil werde ich gern bereit sein, meiner bisher vertretenen Ansicht eine Correctur zu Theil werden zu lassen, sobald die nöthigen Argumente dafür beigebracht werden. Wie mir aber von vornherein die Eigenschaften des Additionsproduktes von Chlor zu dem Dichlor-α-naphtochinon, die nicht mehr die eines α-Naphtochinons sind, auf eine Analogie in der Structur mit den Hydrochinonen hinzuweisen schienen, so ist das auch genau heute noch der Fall, und ich weiss keine andere Erklärung zu geben, die allen bis jetzt festgestellten Thatsachen auch nur annähernd in gleich einfacher Weise Rechnung zu tragen vermöchte.

Uebrigens habe ich die nie ganz aufgegebene Untersuchung neuerdings wieder aufgenommen und werde dieselbe auch auf andere Chinone und Chinonderivate ausdehnen; so muss z. B. das Studium des Additionsproduktes, welches Chlor mit Dibrom-α-naphtochinon bildet, schon mancherlei Aufschluss über die Art des Additionsvorganges versprechen. Um aber meiner vollständigen Unvoreingenommenheit in dieser ganzen Frage einen deutlichen Ausdruck zu geben, habe ich die in der Ueberschrift gebrauchte Bezeichnung „Dichlor-α-naphtochinondichlorid" gewählt, welche nur der Entstehung und der Zusammensetzung unserer Verbindung angepasst ist, ohne irgend eine bestimmte Ansicht über ihre Constitution zu involviren.

Zum Schluss muss ich noch auf einen Punkt in Zincke's und Cooksey's Abhandlung mit einigen Worten zurückkommen, und dabei kann ich vielleicht am deutlichsten unseren verschiedenen Standpunkt zum Ausdruck bringen: S. 337 ist nämlich meine Auffassung des Chlorochinons durch die Formel:



wiedergegeben mit der Bemerkung, dass diese Formel die Verbindung als ein Analogon der Bromoxyle von Benedikt

erscheinen lasse. — Nun, ich muss gestehen, diese Analogie könnte doch vor der Hand nur eine recht entfernte sein, denn für Verbindungen mit zwei paraständigen Sauerstoffatomen ist bisher ein derartiges Bromoxyl nach Benedikt nicht bekannt geworden, während doch meine ganze Auffassung gerade aus dem Verhalten der beiden Chinonsauerstoffatome, weil sie in Parabeziehung zu einander stehen, abgeleitet ist; allein ganz abgesehen davon, könnte doch diese Erscheinung der Analogie überhaupt nur so lange in Betracht kommen, als man die von Benedikt für seine Bromverbindungen entwickelte Structur anerkennt! Nun erklären aber die Verfasser sehr entschieden, dass nach ihrer Ansicht diese halogenreichen Derivate der Phenole gewiss der Klasse der Ketobromide angehören, dass sie kein Halogenoxyl enthalten, demnach auch nicht der oben gegebenen Formel analog erscheinen können; und ich bin wirklich in Verlegenheit um eine Erklärung dafür, was Zincke und Cooksey eigentlich mit dem Herbeiziehen dieser von Niemandem behaupteten, von ihnen selbst aber sofort widerlegten Analogie haben erreichen wollen? Denn die Annahme einer analogen Structur für die wenigstens bis jetzt bekannten halogenreichen Derivate der Phenole einerseits und das Dichlor-α-naphtochinondichlorid andererseits ist bis jetzt durch keine Thatsache bedingt. Und wenn Zincke und Cooksey hervorheben, dass die ersteren bei der Reduction in der That ein ganz ähnliches Verhalten, wie das letztere, zeigten, insofern z. B. das Tribromresorcinbrom zu Tribromresorcin durch Zinnchlorür reducirt wird: so ist die Schlussfolgerung eben doch nicht dem wirklichen Thatbestand entsprechend, denn dem α-Naphtochlorochinon kann man, wie ich früher[1]) gezeigt habe, die beiden addirten Chloratome wieder entziehen, ohne sie durch Wasserstoff zu ersetzen, und erst durch weitere Reduction des zuerst entstandenen Dichlornaphtochinons erfolgt die Aufnahme von Wasserstoff. Dem Pentabromresorcin aber konnten bis jetzt die Bromatome nicht wieder entzogen werden, ohne sie zugleich durch Wasserstoff zu ersetzen.

[1]) Ber. 19, 1143.

Gerade durch die letztere Betrachtung wird recht deutlich zur Erscheinung gebracht, wie für das ganze Verhalten der Chlorochinone die Paraständigkeit der Sauerstoffatome massgebend ist, und dafür wird man eine einfache Erklärung und das richtige Verständniss eben nur bei Zugrundelegung der Diagonalformel mit centralen Bindungen für die aromatischen Kerne gewinnen können.

Freiburg i. B., Januar 1890.

LIV. Zur Kenntniss der räumlichen Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen;

von

C. W. Willgerodt.

In einer Mittheilung von A. Hantzsch und Alfred Werner über die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen[1]) stellt Hr. Hantzsch gleich anfangs, nachdem er eine kurze Einleitung über geometrische oder stereometrische Isomerie gegeben hat, die Behauptung auf: .... „es ist indess nicht überflüssig, hervorzuheben, dass sich alle bisherigen Betrachtungen über räumliche Isomerie allein auf das Kohlenstoffatom beziehen.“... Da nun die Hrn. Hantzsch und Werner in der in Rede stehenden Publication die Configurationen isomerer Stickstoffverbindungen zum Gegenstande ihrer Forschungen machen, so muss jeder Leser des oben betonten Satzes des Glaubens werden, dass diese Autoren die Ersten waren, die sich mit der geometrischen Isomerie der stickstoffhaltigen Moleküle beschäftigt haben. Dass dem indessen nicht so ist, dass vielmehr die van't Hoff-Wislicenus'sche Hypothese bereits im Jahre 1888[2]) von mir auf die Stickstoffverbindungen ausgedehnt worden ist, darauf verweist Hr. Hantzsch selbst bei der Besprechung stereometrisch isomerer Stickstoffverbindungen auf S. 16, woselbst er schreibt:

„Hierbei muss zunächst erwähnt werden, dass von zwei verschiedenen Seiten bereits Anschauungen ausgesprochen worden sind, welche der unserigen entfernt ähnlich sind.

[1]) Ber. 23, 11. [2]) Dies. Journ. [2] 37, 449—454.

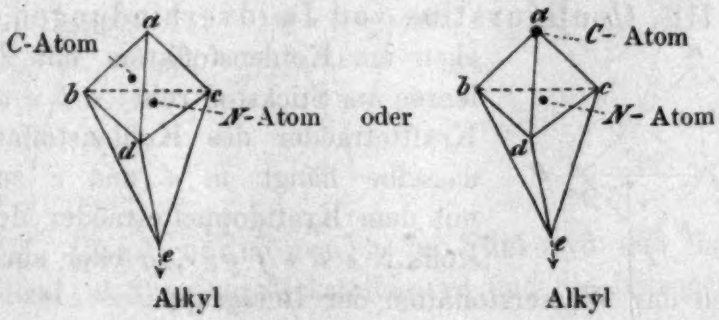
Willgerodt äussert gelegentlich zweier angeblich stereometrisch isomeren Dinitrohydrazobenzole eine Ansicht über die räumliche Vertheilung der fünf Stickstoffvalenzen und neuerdings“[1]) . . . Mit diesem mir gemachten Zugeständniss beweist Hr. Hantzsch, dass ich derjenige gewesen bin, der über räumliche Isomerie stickstoffhaltiger Verbindungen zuerst berichtet hat, er beweist also nicht nur dass es „überflüssig“ war, in seiner Mittheilung von vorn herein hervorzuheben, dass sich alle bisherigen Betrachtungen über räumliche Isomerie „allein“ auf das Kohlenstoff beziehen, Hr. Hantzsch beweist damit sogar, dass jene Behauptung unrichtig ist und nicht vertreten werden kann. — Ich vermag mir jene Aeusserung des Hrn. Hantzsch nur dadurch zu erklären, dass ich annehme, dass er meiner Publication über die Configurationen stickstoffhaltiger Verbindungen nicht die gehörige Aufmerksamkeit geschenkt hat. — Aus meiner Schrift geht mit Evidenz hervor, dass ich durchaus nicht dabei stehen geblieben bin, „eine Ansicht über die räumliche Vertheilung der fünf Stickstoffvalenzen zu äussern.“ Ich habe Configurationen von einigen anorganischen und organischen Verbindungen gegeben; vor allen Dingen aber habe ich sofort die Consequenzen gezogen, die sich ergeben müssen, wenn wir uns die anziehende Wirkung des Stickstoffs rämlich denken, und gerade diese Hauptsache ist dem Hrn. Hantzsch leider in meiner Arbeit entgangen. Seite 450 habe ich ausdrücklich hervorgehoben „dass wir gezwungen sind, unsere Theorie über die Hydrazine, sowie aller derjenigen Verbindungen, in welchen mehrere Stickstoffatome direct mit einander verknüpft sind, in einem ähnlichen Sinne zu erweitern, wie die der Kohlenstoffverbindungen durch die Hypothesen von Le Bel und van't Hoff, die erst, besonders durch die hervorragenden Arbeiten von J. Wislicenus und nach ihm durch die Veröffentlichungen von V. Meyer zum Allgemeingut der Chemiker geworden sind.“

[1]) Die Herren G. J. Burch u. J. E. Marsh sprechen sich in ihrer Schrift „Die Dissociation der Dämpfe von Aminen“ in anerkennender Weise über die von mir gegebene Stickstoffconfiguration aus; siehe Journ. Chem. Soc. 1889, 656–664 und auch Z. phys. Ch. 4, S. 663.

Ich habe die Schlussfolgerungen, die sich aus meiner Hypothese ergeben, in jener vorläufigen Mittheilung geflissentlich nicht alle einzeln aufgeführt, weil ich der festen Ueberzeugung lebte, dass, wenn es je Forschern gelänge, isomere Verbindungen aufzufinden, deren Isomerie durch den Stickstoff veranlasst wird, wenn es je Forschern gelänge, asymmetrisch wirkende Stickstoffatome nachzuweisen, dass dann meine Stickstoffconfiguration, das Kraftdoppeltetraëder, mit in Betracht gezogen werden würde. Ich habe mich wohl gehütet, auf theoretische Einzelheiten einzugehen, welche so lange bedeutungslos sind, so lange uns Thatsachen fehlen, die zu ihrer Erklärung unserer Annahmen bedürfen.

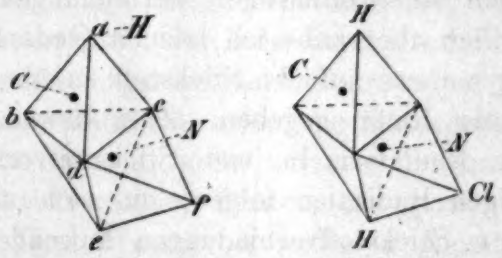
Wenn Hr. Hantzsch auf S. 17 jener Abhandlung behauptet: „Indess ist dieser Gedanke — die Hypothese van't Hoff's auf andere Elemente zu übertragen — von keiner Seite weiter verfolgt worden," so muss ich ihm auch darin widersprechen. — Wohl habe ich seit 1888 nichts wieder über Configurationen stickstoffhaltiger Verbindungen veröffentlicht; selbstverständlich aber habe ich meinen Gedanken, die van't Hoff'sche Hypothese auf den Stickstoff zu übertragen, immer mehr und mehr Raum gegeben. Zum Beweise hierfür lasse ich nunmehr Raumformeln von Stickstoffverbindungen und stickstoffhaltigen Radicalen folgen, die sich später vielleicht auf isomere Stickstoffverbindungen anwenden lassen. Ich bringe meine Ansichten zur Kenntniss der Fachgenossen, weil ich es für Pflicht eines jeden Chemikers halte, die Configurationen von Verbindungen etc. ins Auge zu fassen; durch die geistige Thätigkeit Vieler in diesem Sinne werden wir am schnellsten zu dem Resultat gelangen, ob sich die stereochemische Theorie bewähren wird oder nicht.

I. Configurationen der Alkylcarbylamine:



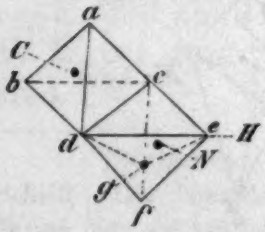
In den Carbylaminen ist ein Kohlenstoffatom mit vier Valenzen an Stickstoff gebunden, die fünfte Valenz des letzteren fesselt das Alkyl. Der Zusammenhang dieser Atome im Raume wird durch beide oben gegebenen Raumformeln zur Anschauung gebracht. In Configuration 1 liegt das Kohlenstoffatom C in der Kraftsphäre des Stickstoffatoms N, es nimmt seinen Platz in einem Tetraëder ein, das gleichzeitig dem Kraftdoppeltetraëder des Stickstoffs angehört: das vierwerthige Kohlenstoffatom sättigt das Stickstoffatom in den Punkten *a b c d*, die fünfte, noch übrig bleibende Valenz des Stickstoffs fesselt in *e* das Alkyl. — In der Configuration 2 befindet sich das Kohlenstoffatom auf dem Punkte *a* und neutralisirt von dort aus die vier bezeichneten Valenzen des Stickstoffs, der senkrecht unter demselben ruht.

II. Configuration der Blausäure, der Blausäure-Haloidsäuren und damit selbstverständlich der Nitrile überhaupt:

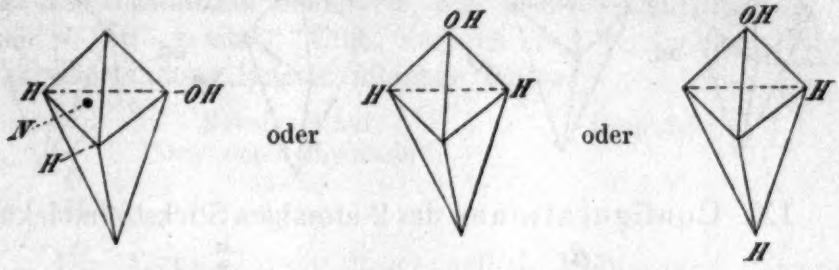


In der Blausäure der Figur 1 sättigt das Kohlenstoffatom C die drei Stickstoffvalenzenzen *b c d*, die vierte Valenz des Kohlenstoffatoms bindet in *a* das Wasserstoffatom. Zwei Stickstoffvalenzen bleiben in der Blausäure frei, nämlich *e* und *f*, diese werden in der Blausäure-Salzsäure durch H und Cl besetzt (siehe II. Figur 2).

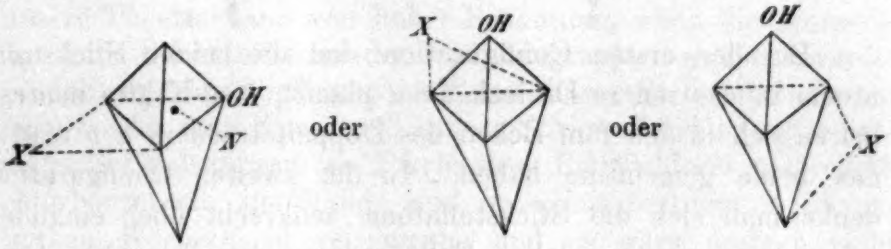
III. Configuration von Imidverbindungen, in welchen ein Kohlenstoffatom mit zwei Valenzen am Stickstoff ruht: *a b c d* ist das Krafttetraëder des Kohlenstoffatoms C, dasselbe hängt in *d* und *c* zusammen mit dem Kraftdoppeltetraëder des Stickstoffs N *c d e f g*; *e*, *g* oder auch *f* verketten das Wasserstoffatom der Imidgruppe.



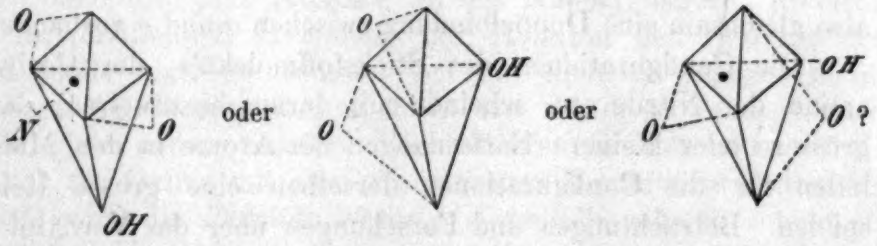
IV. Configurationen des Hydroxylamins:



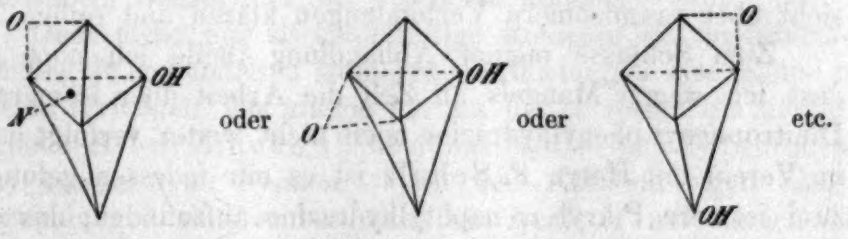
V. Configurationen der Oxime; dieselben können wie die Hydroxylamine verschieden gegeben werden; welche derselben die richtige ist, ist bis jetzt durchaus noch nicht festzustellen:



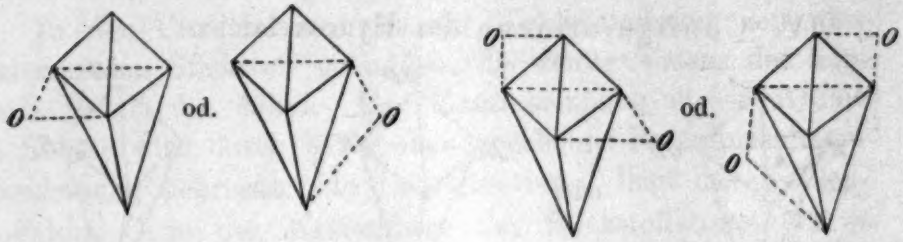
VI. Configurationen für Salpetersäure:



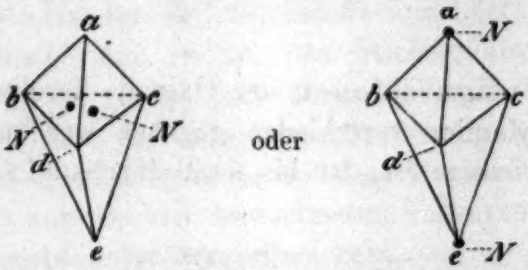
VII. Configurationen der salpetrigen Säure:



VIII. Configurationen 1. für Stickoxyd und das Nitrosoradical, 2. für das Stickstoffdioxyd und die Nitrogruppe:



IX. Configurationen des 2-atomigen Stickstoffmoleküls:



Bei der ersten Configuration sind die beiden Stickstoffatome in das innere Dreieck *b c d* placirt, ihre Kräfte neutralisiren sich in den fünf Ecken des Doppeltetraëders *a b c d e*, das beide gemeinsam haben. In der zweiten Configuration denke man sich die Stickstoffatome senkrecht über einander gelagert; in einem solchen Falle müssen dieselben die obere und untere Spitze eines Doppeltetraëders einnehmen, sie sättigen sich gegenseitig in den fünf Punkten *a b c d e*, es ist also gleichsam eine Doppelbindung zwischen *a* und *e* vorhanden.

Die Configurationen des Stickstoffmoleküls, der Carbylamine, der Nitrile etc. scheinen mir darauf hinzuweisen, dass grössere oder kleinere Entfernungen der Atome in den Molekülen für die Configurationen derselben eine grosse Rolle spielen. Betrachtungen und Forschungen über das Verhältniss der Grösse der Moleküle zu dem von den Valenzen eingenommenen Raume im Sinne Boltzmann's[1]) dürften unsere Ansicht über raumisomere Verbindungen klären und reifen.

Zum Schlusse meiner Abhandlung theile ich noch mit, dass ich wegen Mangels an Zeit die Arbeit über isomere *α*-Dinitrophenyl-phenylhydrazine noch nicht weiter verfolgt habe; im Verein mit Herrn F. Schulz ist es mir indessen gelungen, zwei isomere Pikryl-*α*-naphtylhydrazine aufzufinden; das eine derselben repräsentirt eine gelbe, fast pulverförmige Krystallmasse; diese Verbindung ist äusserst labil und geht sehr rasch

[1]) Tageblatt der Naturforschervers. zu Heidelberg 1889.

in eine rothbraune, stabile Modification über, wenn man sie mit Lösungsmitteln behandelt, und ebenso, wenn man sie auf 145°—150° erhitzt. Eine Verbrennung der gelben, labilen Pikrylverbindung lieferte folgende Daten:

	Berechnet auf Pikryl-naphtylhydrazin:	Gefunden:
C	52,03	51,7 %
H	2,98	3,08 „ .

Die Eigenschaften dieser gelben Modification gemahnen an die des gelben Quecksilberjodides; und es scheint unmöglich zu sein, den Körper als solchen chemisch zu verarbeiten. Es dürfte deshalb wohl kaum nachweisbar sein, ob hier zwei verschiedene Configurationen structuridentischer Verbindungen vorliegen oder nicht; wäre dies der Fall, so wären diese Verbindungen für unsere Theorie dann von hoher Bedeutung, wenn die Isomerie durch die Stickstoffatome der Hydrazingruppe veranlasst würde. — Ich unterlasse indessen nicht, an dieser Stelle noch darauf hinzuweisen, dass Nitro- und andere Stickstoffverbindungen aromatischer Substanzen, wie Pikrinsäure, Pikrylchlorid, α-Dinitrochlorbenzol etc. im Stande sind, sich mit bestimmten aromatischen Körpern zu vereinigen, und es wäre deshalb nicht unmöglich, dass die Isomerie gedachter Hydrazine dadurch hervorgerufen wird, dass sich bei der einen der isomeren Verbindungen jene Radicale an das Naphtyl lagern, wodurch selbstverständlich Hemmung der Rotation der Systeme der Moleküle eintreten müsste, bei der anderen dagegen nicht. Diese Anschauung kommt nicht nur für diese, sondern auch für viele andere isomere Verbindungen in Betracht; ob sie auch für Oxime mit zwei aromatischen Resten eine Bedeutung hat, wird die Zukunft lehren. Jedenfalls müssen sobald als möglich Versuche darüber angestellt werden, ob sich Oxime, die einen Kohlenwasserstoffrest enthalten, mit Naphtalin, Anthracen, Benzol etc. etc. verbinden können.

Dass nicht nur stickstoffhaltige Radicale mit mehrfacher Bindung in geometrisch isomeren Verbindungen eine Rolle zu spielen vermögen, das glaube ich am besten durch die hervorragende Arbeit Zincke's[1]) über das Hydro- und Isohydrobenzoïn beweisen zu können. Von den Abkömmlingen dieser Verbindungen sind es besonders die Acetate, auf die ich die Aufmerksamkeit zu lenken gedenke; damit ich aber verstanden

[1]) Ann. Chem. 198, 191.

werde, bin ich gezwungen, auch überdies einige der hauptsächlichsten Resultate der Zincke'schen Arbeit im Lichte der Stereochemie zu betrachten.

Sind die Hydrobenzoïne geometrisch isomer (was ja immerhin noch fraglich ist), dann scheint mir aus den von Zincke aufgefundenen Thatsachen die Schlussfolgerung nicht zu gewagt, anzunehmen, dass dem Isohydrobenzoïn die sterische Formel $H_5C_6.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}.C_6H_5$, dem Hydrobenzoïn dagegen die Configuration $H_5C_6.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}.C_6H_5$ zukommt. — Betrachten wir die Umsetzungen beider Modificationen dieser structuridentischen Körper unter den gegebenen Voraussetzungen, so ergiebt sich folgendes:

1. Das Isohydrobenzoïn reagirt mit Phosphorpentachlorid aus dem Grunde weit heftiger als das Hydrobenzoïn, weil in der ersten Verbindung die Hydroxylgruppen nebeneinander liegen und Wasser abzuspalten vermögen, welches sich energischer mit dem Pentachlorid umsetzt, als die entfernt von einander liegenden Hydroxylgruppen des Hydrobenzoïns.

2. Aus demselben Grunde liefert das Isohydrobenzoïn auch nur ein Chlorid; dasselbe entsteht aus dem Anhydrid der Formel $H_5C_6.\overset{H}{\underset{O}{C}}-\overset{H}{\underset{O}{C}}.C_6H_5$. In diesem Aether sind die mittleren beiden Kohlenstoffatome durch den Sauerstoff in ihrer Einzelbewegung gehemmt; es vermag nur das ganze mittlere System $.\overset{H}{\underset{O}{C}}-\overset{H}{\underset{O}{C}}.$ zu rotiren: die Lagerung der Kohlenstoffatome gegen einander bleibt somit immer dieselbe. Das aus dem Isohydrobenzoïn entstehende Chlorid kann vorzüglich nur der Formel $H_5C_6.\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-\overset{H}{\underset{Cl}{C}}.C_6H_5$ entsprechen, in welchem die beiden Radicale $\overset{H}{\underset{Cl}{C}}$ in demselben Sinne rotiren werden.

3. Das Hydrobenzoïn liefert aus dem Grunde zwei Chloride mit Phosphorpentachlorid, weil in demselben die Hydroxylgruppen direct durch das Chlor ersetzt werden. Die Kohlenstoffatome vermögen also während der Reaction frei zu rotiren; dass aber die Bewegung des einen oder des anderen durch Reagens und Reaction verändert werden kann, muss hier sehr wahrscheinlich erscheinen, und diese Aenderungen sind es wohl, welche zwei Chloridmodificationen bedingen, weil kaum anzunehmen ist, dass immer gleichzeitig zwei Phosphorpentachloridmoleküle mit den beiden Hydroxylgruppen des Hydrobenzoïns zur Umsetzung gelangen. Die Reactionen sind überdies nur dann zu verstehen, wenn man annimmt, dass sich die chlortragenden Kohlenstoffatome der fertigen Verbindungen

$$H_5C_6.\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-\overset{Cl}{\underset{H}{C}}.C_6H_5 \text{ und } H_5C_6.\overset{H}{\underset{Cl}{C}}-\overset{H}{\underset{Cl}{C}}.C_6H_5$$

in demselben Sinne und mit gleicher Geschwindigkeit bewegen.

4. Das Isohydrobenzoïn giebt mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Grunde weniger Diphenylaldehyd als das Hydrobenzoïn, weil es zum grösseren Theile in den beständigeren Aether übergeht.

5. Das Hydrobenzoïn ist stabiler als das Isohydrobenzoïn; aus diesem Grunde liefert das erstere, mit Benzoësäureanhydrid erhitzt, „glatt“ nur Hydrobenzoat, während das Isohydrobenzoïn unter denselben Umständen ebensowohl zum Hydro-, wie auch zum Isohydrobenzoat führt. Diese von mir entwickelte Ansicht wird

6. gestützt durch die Reaction der in Frage stehenden Verbindungen mit verdünnter Salpetersäure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Isohydrobenzoïn zu einer amorphen, labilen Verbindung, zu einem Benzoïn, dem wohl die Formel

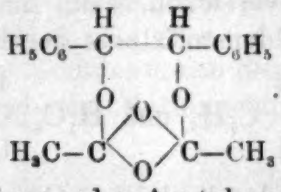
$$H_5C_6.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{}{\underset{\ddot{O}}{C}}.C_6H_5$$

zukommen dürfte. Diese labile Modification geht nach einiger Zeit in die stabilere der Formel

$$H_5C_6.\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{O}{\underset{}{\ddot{C}}}.C_6H_5$$

über, welche sofort aus dem beständigeren Hydrobenzoïn entsteht.

6. Das Chlorid des Hydrobenzoïns führt, mit Silberacetat behandelt, vorzüglich zum Isohydrobenzoïnacetat und liefert nur geringe Mengen von Hydrobenzoïnacetat, weil sich die beiden Essigsäurereste gegenseitig anzuziehen vermögen, und weil in allen denjenigen Molekülen, in welchen sich die Addition der Acetylgruppen einmal vollzogen hat, die Einzelrotirung der beiden mittleren Kohlenstoffatome der Hydrobenzoïne aufhört. Es ist ja schon lange bekannt, dass Essigsäure, hohe Fettsäuren, Oxalsäure etc. saure Salze zu bilden vermögen, in denen zwei Moleküle der Säuren functioniren. Die Sistirung der Einzelrotirung der mittleren beiden Kohlenstoffatome im Isohydrobenzoïnacetat wird durch das folgende Formelbild sofort klar:



Nach der Vereinigung der Acetylgruppen in dem gezeichneten Sinne kann nur Isohydrobenzoïnacetat in die Erscheinung treten, und dieses müsste dann wohl durch Verseifung Isohydrobenzoïn liefern, weil, wie von Zincke bewiesen worden ist, dieser Process nicht modificirend auf die Grundlagen der hier in Betracht kommenden Verbindungen einwirkt. — Schliesslich lässt sich mit der Zugrundelegung meiner Annahme auch wohl begreifen, weshalb das Isohydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid und das Isohydrobenzoïnchlorid mit Silberbenzoat zum Theil in Hydrobenzoat verwandelt werden kann: saure, benzoësaure Salze sind bislang nicht bekannt geworden, und somit auch wohl nicht darstellungsfähig. Aus diesem Grunde darf angenommen werden, dass die beiden Benzoylradicale in unseren Verbindungen keine Anziehung auf einander ausüben, sich nicht addirend verbinden und die Rotirung der in Frage stehenden Kohlenstoffatome sistiren können. Die Ueberführung der Configuration der einen Verbindung in die andere ist somit auf diesem Wege denkbar.

Ich hoffe, mit meinen Klarlegungen bewiesen zu haben, dass man bei der Deutung der Isomeriefälle äusserst vorsichtig sein muss, vorzüglich dann, wenn die isomeren Verbindungen Nitro-, Carboxylgruppen etc. etc. enthalten, welche sich unter sich zu verbinden vermögen oder die eine Aneinanderlagerung verschiedener Systeme ein und derselben Verbindung zur Folge haben können.

Freiburg i. B., den 10. Februar 1890.

Ueber einige Synthesen mittelst Phenylcyanat;

von

Rudolf Leuckart.[1])

Einleitung.

Eine der merkwürdigsten Synthesen, welche den Aufbau kohlenstoffreicherer Verbindungen der aromatischen Reihe aus Benzol und seinen Homologen gestatten, ist die bekannte Reaction von Friedel und Crafts, nach welcher die halogensubstituirten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, sowie die Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Austritt von Salzsäure zu homologen Kohlenwasserstoffen, resp. zu Ketonen vereinigen.

Die Beobachtung, dass in gleicher Weise wie jene Verbindungen auch das Phenylcyanat, $CONC_6H_5$, sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen, und zwar unter Bildung von Säureaniliden nach der Gleichung, z. B.:

$$C_6H_6 + CONC_6H_5 = C_6H_5CONHC_6H_5$$

zu vereinigen vermag, ist die Veranlassung zu den nachstehend mitgetheilten Untersuchungen gewesen.

Die hier entstehenden Säureanilide können durch Verseifung in die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren übergeführt werden. Da nun seit der Auffindung der schönen Synthese des Phenylcyanates aus Phosgen und salzsaurem Anilin durch Hentschel[2]) jene Verbindung leicht zugänglich geworden ist, so ist hierdurch ein neuer, unter Umständen zweckmässig einzuschlagender Weg zur Synthese der kohlenstoffreicheren aromatischen Carbonsäuren aufgefunden.

Bei der weiteren Verfolgung dieser Reaction zeigte es

---

[1]) Die hier mitgetheilten Untersuchungen sind in den Jahren 1883 bis 1886 von R. Leuckart und einigen seiner Schüler ausgeführt worden. Vorläufige Mittheilungen finden sich in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft 18, 875 u. 2338; sowie Nachr. von d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen 1884, 386. K. Buchka.

[2]) Ber. 17, 1284.

sich, dass in gleicher Weise wie das Benzol auch die homologen Kohlenwasserstoffe, ferner Diphenyl und Naphtalin bei Gegenwart von Chloraluminium mit Phenylcyanat sich vereinigen können, und dass ebenso auch die Alkyläther der Phenole sich verhalten, indem aus ihnen Anilide alkylirter Oxysäuren gewonnen werden, z. B.:

$$CH_3O \cdot C_6H_5 + CONC_6H_5 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CONHC_6H_5.$$

Diese Reaction ist als ein weiteres Beispiel jener so fruchtbaren und vielfach angewendeten Synthesen von Friedel und Crafts anzusehen.

Auf den ersten Blick ist allerdings die Analogie zwischen diesen Reactionen nicht sofort erkennbar. Bei der Einwirkung der halogensubstituirten aliphatischen Kohlenwasserstoffe oder der Säurechloride auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgt die Bildung des neuen, kohlenstoffreicheren Körpers unter gleichzeitiger Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure:

$$C_xH_y \cdot Cl + C_6H_6 = C_xH_y \cdot C_6H_5 + HCl$$

oder

$$C_xH_y \cdot CO \cdot Cl + C_6H_6 = C_xH_y \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Bei der Einwirkung des Phenylcyanates auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe tritt hingegen scheinbar eine einfache Aneinanderlagerung beider Verbindungen ohne Austritt von Salzsäure ein. In der That beobachtet man zunächst auch beim Eintragen von Aluminiumchlorid in das Gemisch von Phenylcyanat und Benzol zwar eine ziemlich starke Temperaturerhöhung, aber keine Salzsäureentwickelung, die sich erst zeigt nach dem Hinzufügen einer weiteren Menge von Aluminiumchlorid, und die bis zum Ende der Reaction anhält. Es wird also schliesslich auch bei dieser Reaction Chlorwasserstoffsäure frei. Dass dieses Auftreten von Salzsäure aber wesentlich für den Verlauf der Reaction ist, ergiebt sich aus folgendem Versuche.

Sättigt man die Lösung des Phenylcyanates in überschüssigem Benzol vorerst mit trockenem Salzsäuregas, so ist schon nach wenigen Minuten, bei Anwendung einer nur ganz geringen Menge von Aluminiumchlorid, die Umsetzung beendigt.

Man muss hieraus schliessen, dass in der That die Anwesenheit von Salzsäure wesentlich für die stattfindende Um-

setzung ist, und dass, wenn man das Phenylcyanat nicht zunächst mit Salzsäuregas gesättigt hat, die Reaction erst dann beginnen kann, nachdem das Aluminiumchlorid zur Bildung der Salzsäure Veranlassung gegeben hat.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, dass hier das Phenylcyanat vorübergehend sich mit der Chlorwasserstoffsäure vereinigt. Denn es ist bekannt, dass die Isocyansäureester sich mit Chlorwasserstoffsäure verbinden können; und dass auch das Phenylcyanat sich ebenso verhält. Hentschel schreibt deswegen auch (a. a. O.) dieser Verbindung schwach basische Eigenschaften zu.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung, nach welcher die Verbindungen der Isocyansäureester mit Salzsäure durch Anlagerung dieser Säure an das Stickstoffatom entstandene Salze wären, ist schon früher von R. Leuckart[1]) hervorgehoben worden, dass die Fähigkeit der durch Vereinigung von Cyansäureäthylester mit Salzsäure entstehenden Verbindung, sich unzersetzt destilliren zu lassen, darauf hinweise, dieselbe, analog dem Diphenylharnstoffchlorid Michler's[2]), als Aethylharnstoffchlorid oder Aethylcarbaminsäurechlorid

$$C_2H_5NH.CO.Cl$$

aufzufassen.

Ebenso ist dann aber auch anzunehmen, dass das Phenylcyanat sich mit der Salzsäure zu dem nur wenig beständigen Chloride der Phenylcarbaminsäure vereinigt:

$$CONC_6H_5 + HCl = ClCONHC_6H_5.$$

Damit findet die leichte Reactionsfähigkeit des Phenylcyanates gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen und alkylirten Phenolen ihre ungezwungene Erklärung, und diese Umsetzung erscheint als ein vollständiges Analogon der Friedel und Crafts'schen Synthesen mittelst der Säurechloride:

$$Cl.CO.NHC_6H_5 + C_6H_6 = C_6H_5CONHC_6H_5 + HCl.$$

Diese Auffassung der mitgetheilten Reaction hat später ihre Bestätigung dadurch erfahren, dass es Gattermann[3]) gelang, die sehr viel beständigeren Harnstoffchloride der ali-

[1]) Dies. Journ. [2] **21**, 6.
[2]) Ber. **9**, 396.
[3]) Ann. Chem. **242**, 29 ff.

phatischen Reihe von der Formel Cl.CONHR, die der angenommenen Formel des Phenylcarbaminsäurechlorids entsprechen würden, zu isoliren, und in gleicher Weise für synthetische Reactionen zu verwerthen.

Eine weitere Analogie der Reactionen zwischen dem Phenylcyanate und den aromatischen Kohlenwasserstoffen, resp. den Phenoläthern einerseits, und der Friedel und Crafts'schen Reactionen andererseits, zeigt sich übrigens darin, dass auch in jenen Fällen die Carbonylgruppe vorzugsweise in die Parastellung zu einem der bereits in dem aromatischen Kern enthaltenen Substituenten tritt, falls diese Stellung noch nicht besetzt ist. So entsteht z. B. durch Vereinigung des Phenylcyanates mit Toluol das Anilid der Paratoluylsäure. Falls aber eine Parastellung nicht mehr frei ist, so kann die Carbonylgruppe auch eine andere Stellung einnehmen.

Während diese Reaction bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Phenoläthern allgemein anwendbar ist, wird durch den Eintritt stark elektronegativer Atome und Atomgruppen, wie Cl, Br, NO_2, CN, in den aromatischen Kern das Eintreten der Reaction gehindert.

Im Anschluss an diese Versuche wurde sodann die Einwirkung des Phenylcyanates auf verschiedene Phenole und auf substituirte aromatische Amide untersucht. Während bei der Umsetzung des Phenylcyanates mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit den Alkyläthern der Phenole die Carbonylgruppe in den aromatischen Kern eingreift, findet die Umsetzung mit den oben genannten Verbindungen unter Betheiligung der Hydroxylgruppe, resp. der Amidogruppe statt; und es entstehen, wie dies nach den schon seit längerer Zeit bekannten Untersuchungen zahlreicher anderer Forscher zu erwarten stand, aus den Phenolen substituirte Carbaminsäureester, aus den Aminen aber substituirte Harnstoffe.

Die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen wurden in Gemeinschaft mit den Herren P. Prüssing[1]), M. Schmidt[2]), E. Wrampelmeyer[3]) und W. Herzberg[4]) ausgeführt. Und

[1]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1884.
[2]) Inaug.-Dissert., Osterode a. H. 1886.
[3]) Inaug.-Dissert., Göttingen 1887.
[4]) Inaug.-Dissert., Leipzig 1887.

zwar wurden in Gemeinschaft mit Herrn Prüssing die Einwirkung des Phenylcyanates auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe, mit Herrn Schmidt die Umsetzungen der genannten Verbindung mit den Phenoläthern und den Phenolen, mit Herrn Wrampelmeyer die Umsetzungen mit den Nitraniliden, sowie mit dem Metanitroparatoluidin, und endlich mit Herrn Herzberg die Reactionen des Phenylcyanates mit dem Orthotoluylendiamin und dem Orthoamidophenol bearbeitet.

Experimenteller Theil.

Ausführung der Versuche.

Die Synthesen mit dem Phenylcyanat wurden in folgender Weise ausgeführt.

Constant bei 163° siedender Cyansäurephenyläther, nach der schönen Methode von Hentschel dargestellt, wurde mit ungefähr der zehnfachen Menge des sorgfältig getrockneten Kohlenwasserstoffes, resp. Phenoläthers versetzt, und langsam in kleinen Mengen Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmt sich ziemlich stark, es findet aber zunächst keine Salzsäureentwicklung statt. Sobald die freiwillige Erwärmung nachlässt, führt man durch Erhitzen auf dem Wasserbade die Umsetzung zu Ende. Der stechende Geruch nach Cyansäureäther verschwindet bald mehr und mehr, und gleichzeitig beginnt nun auch Salzsäure zu entweichen, ein Zeichen, dass die Umsetzung beendet ist. Man giesst alsdann die Masse in Wasser, und hebt die oben aufschwimmende Benzollösung ab. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Benzols hinterbleibt ein fester Rückstand, der zunächst mit siedendem Alkohol ausgezogen, und durch Filtration von den letzten Spuren unorganischer Verunreinigungen getrennt wird. Die aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschiedene krystallinische Masse wird sodann mit etwas fixem Alkali aufgekocht, um etwa entstandene Harnstoffverbindungen zu zerstören, das ungelöst gebliebene Condensationsprodukt abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Das Destillat wurde schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt.

I. Einwirkung des Phenylcyanates auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

1. Phenylcyanat und Benzol.

Phenylcyanat und Benzol vereinigen sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid in glatter Weise miteinander unter Bildung von Benzanilid $C_6H_5.CONHC_6H_5$, das, aus Alkohol umkrystallisirt, in kleinen, warzenförmig vereinigten Nädelchen vom Schmelzp. 158°—159° erhalten wurde.

Analyse:

1. 0,1370 Grm. Substanz gaben 0,3973 Grm. Kohlendioxyd und 0,0660 Grm. Wasser.

2. 0,5455 Grm. Substanz gaben 35 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 13° und 710 Mm. Druck.

3. 0,2394 Grm. Substanz gaben 15,5 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 20° und 745 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{13}H_{11}NO$:
C	79,09	—	—	79,18 %
H	5,37	—	—	5,58 „
N	—	7,0	7,24	7,15 „

Die Identität der erhaltenen Verbindung mit dem Benzanilid wurde ausserdem durch die Spaltung desselben beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure und Anilin bewiesen.

2. Phenylcyanat und Toluol.

Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Toluol entsteht das

Paratoluylsäureanilid $CH_3.C_6H_4.CONH.C_6H_5$,

das, aus Alkohol umkrystallisirt, in prachtvollen Nadeln vom Schmelzp. 145° gewonnen wird. Es ist unzersetzt destillirbar, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

1. 0,6142 Grm. Substanz gaben 0,6255 Grm. Kohlensäure und 0,1243 Grm. Wasser.

2. 0,5115 Grm. Substanz gaben 30,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 22° und 747 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{14}H_{13}NO$:
C	79,64	—	79,62 %
H	6,4	—	6,16 „
N	—	6,57	6,63 „

Das Paratoluylsäureanilid wird durch Schmelzen mit Aetzkali in Anilin und Paratoluylsäure (Schmelzp. 179°) zerlegt. Hierdurch wird seine Constitution zur Genüge bewiesen, wenn auch ältere Angaben über den Schmelzpunkt der Verbindung von Fischli[1]) (139°) und von Brückner[2]) (141°) von unseren Beobachtungen etwas abweichen.

3. Phenylcyanat und Orthoxylol

vereinigen sich miteinander zum

Paraxylylsäureanilid, $(CH_3)_2C_6H_3.CO.NHC_6H_5$.

Dasselbe wird aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 104° erhalten, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether sind.

0,3717 Grm. Substanz gaben 21 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 27° und 754 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
N	6,18	6,22 %.

Beim Schmelzen des Anilides mit Aetzkali wird Anilin und die bei 163° schmelzende, zuerst von Fittig und Laubinger[3]) durch Oxydation von Pseudocumol erhaltene Paraxylylsäure gebildet.

4. Phenylcyanat und Metaxylol.

Metaxylol (aus der Sulfosäure gewonnen und durch Behandeln mit kochender Salpetersäure gereinigt) vereinigt sich mit Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu

Xylylsäureanilid $(CH_3)_2C_6H_3.CONHC_6H_5$.

Dasselbe wurde zunächst destillirt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt, und bildete lanzettenförmige Nadeln, Schmelzpunkt 141°.

0,3747 Grm. Substanz gaben 20,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° 752 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
N	6,28	6,29 %.

[1]) Ber. 12, 616.
[2]) Ann. Chem. 205, 132. [3]) Das. 151, 275.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird die Verbindung in Anilin und Xylylsäure,

$(CH_3)_2C_6H_3(COOH)$ $(CH_3:CH_3:COOH=1:3:4)$

(Schmelzp. 126°) zerlegt. Es ist also auch hier die Carbonylgruppe in die Parastellung zu der einen Methylgruppe getreten; und diese Reaction entspricht daher vollständig der von Ador und Meier[1]) beobachteten Bildung der Xylylsäure bei der Einwirkung von Phosgen auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. (Nach den Angaben der genannten Autoren a. a. O. soll das Xylylsäureanilid bei 138,5° schmelzen.)

5. Phenylcyanat und Paraxylol.

Durch Vereinigung beider Verbindungen wird

Isoxylylsäureanilid $(CH_3)_2C_6H_3CONHC_6H_5$

erhalten, das farblose Nadeln vom Schmelzp. 140° bildet.

Analyse:

1. 0,277 Grm. Substanz gaben 0,8149 Grm. Kohlensäure und 0,1594 Grm. Wasser.

2. 0,2412 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 753 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
	1.	2.	
C	80,14	—	80,00 %
H	6,39	—	6,66 „
N	—	6,23	6,22 „

Beim Erhitzen mit Aetzkali wird das Anilid in Anilin und die bei 132° schmelzende Isoxylylsäure gespalten, deren Aethylester O. Jacobsen[2]) zuerst synthetisch aus Monobromparaxylol, Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam erhalten hat.

6. Phenylcyanat und Mesitylen.

Das durch Vereinigung dieser beiden Verbindungen entstehende

β-Isodurylsäureanilid $(CH_3)_3C_6H_2CONHC_6H_5$

wird in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 165° erhalten, und ist unzersetzt destillirbar. In Wasser ist es, auch

---

[1]) Ber. 12, 1968. [2]) Das. 14, 2111.

bei Siedehitze, wenig löslich; leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

0,3923 Grm. Substanz gaben 19,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 768 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$:
N	5,82	5,85 %.

Während dieses Anilid beim Schmelzen mit Aetzkali oder beim Kochen mit alkoholischem Kali nur wenig angegriffen wird, wird es beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Anilin und eine bei 151° schmelzende Trimethylbenzoësäure gespalten, welche letztere sich als identisch erwies mit der von Jacobson[1]) aus dem Isodurol durch Oxydation erhaltenen β-Isodurylsäure, $(CH_3)_3C_6H_2COOH$.

7. Phenylcyanat und Pseudocumol.

Das aus diesen beiden Verbindungen entstandene

Durylsäureanilid $(CH_3)_3C_6H_2CONHC_6H_5$

krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 178°.

0,2049 Grm. Substanz gaben 10,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 741 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$:
N	5,85	5,85 %.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird die Verbindung verseift, und in Anilin und die von Jannasch[2]) durch Oxydation des Durols mittelst Salpetersäure erhaltene Durylsäure, $(CH_3)_3C_6H_2COOH$, übergeführt.

8. Phenylcyanat und Diphenyl.

Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Diphenyl bei Gegenwart von Chloraluminium wird das

Paradiphenylmonocarbonsäureanilid

$C_6H_5 . C_6H_4CONHC_6H_5$

erhalten, das, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzp. 212° bildet.

---

[1]) Ber. 15, 1855.

[2]) Z. Chem. 1870, 449.

1. 0,2686 Grm. Substanz gaben 12 Ccm. feuchten Stickstoff bei 10° und 748 Mm. Druck.

2. 0,3017 Grm. Substanz gaben 15 Ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 745 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{19}H_{15}NO$:
N	5,22	5,07	5,12 %.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird das Anilid zerlegt in Anilin und die Paradiphenylmonocarbonsäure,

$$C_6H_5 . C_6H_4COOH,$$

für welche Schultz[1]) die Parastellung der beiden Substituenten durch Ueberführung in Terephtalsäure bei der Oxydation mit Chromsäure festgestellt hat.

9. Phenylcyanat und Naphtalin.

Auch mit Naphtalin vereinigt sich das Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; doch ist zur völligen Beendigung der Reaction mässiges Erwärmen erforderlich.

Das erhaltene

α-(?)-Naphtoësäureanilid $C_{10}H_7CONHC_6H_5$

krystallisirt aus Alkohol in farblosen, filzigen Nadeln, Schmelzpunkt 161°.

0,3102 Grm. Substanz gaben 15,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 11° und 748 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO$:
N	5,97	5,66 %.

Die Verbindung ist daher wahrscheinlich identisch mit dem von A. W. Hofmann[2]) dargestellten α-Naphtoësäureanilid, das bei 160° schmilzt. Auffallender Weise wurde aber beim Schmelzen mit Aetzkali neben Anilin eine bei 140° schmelzende Säure erhalten, während die α-Naphtoësäure bei 160° schmilzt.

10. Cyansäureparatoluylester und Toluol.

In gleicher Weise wie Phenylcyanat und die aromatischen Kohlenwasserstoffe, vereinigen sich auch der Cyansäurepara-

[1]) Ann. Chem. 174, 213.

[2]) Ber. 1, 37 ff.

toluylester, $CONC_6H_4CH_3$, und Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid miteinander unter Bildung von

Paratoluylsäureparatoluid $CH_3C_6H_4CONHC_6H_4CH_3$, das, durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, farblose Nädelchen (Schmelzp. 158°—159°) bildet.

0,3140 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. feuchten Stickstoff bei 26° und 743 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$:
N	6,21	6,22 %.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird die Verbindung in Paratoluidin und Paratoluylsäure gespalten.

II. Einwirkung des Phenylcyanates auf Alkyläther der Phenole.

Wie schon erwähnt, vereinigt sich das Phenylcyanat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wie mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen, so auch mit den Alkyläthern der Phenole, zu Aniliden ätherificirter Oxysäuren, z. B.:

$$CH_3O.C_6H_5 + CONC_6H_5 = CH_3O.C_6H_4.CONHC_6H_5.$$

Auch hier beobachtet man wieder, dass die Carbonylgruppe vorzugsweise in die Parastellung zur alkylirten Hydroxylgruppe tritt, falls sie noch unbesetzt ist; doch entstehen daneben in kleiner Menge auch in der Orthostellung substituirte Isomere.

Darstellung der Phenoläther.

Was die Darstellung der zu diesen Versuchen verwendeten Alkyläther der Phenole betrifft, so wurden dieselben in bekannter Weise durch Erhitzen der betreffenden Phenole mit Aetzkali und Methyljodid gewonnen. Es wurde die Einwirkung des Phenylcyanates auf die folgenden Phenoläther untersucht:

Anisol, $C_6H_5.OCH_3$, Siedep. 152°.

Phenetol, $C_6H_5.OC_2H_5$, Siedep. 172°.

Orthokresolmethyläther, $CH_3.C_6H_4.OCH_3$, Siedep. 174°—175°.

Parakresolmethyläther, $CH_3 . C_6H_4OCH_3$, Siedep. 176° —177°.

Thymolmethyläther, $CH_3 . C_3H_7 . C_6H_3 . OCH_3$, Siedep. 212°—213°.

α-Naphtolmethyläther, $C_{10}H_7 . OCH_3$, Siedep. 266°.

β-Naphtolmethyläther, $C_{10}H_7 . OCH_3$, Schmelzp. 75°.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass die Alkyläther der Phenole, wie spätere (im Sommer 1887 ausgeführte) Versuche dargethan haben, in sehr bequemer Weise auch erhalten werden können, wenn man die entsprechenden Amine, z. B. Anilin, in Alkohol löst, die alkoholische Lösung mit Salzsäuregas sättigt und dann die Dämpfe von Methyl- (resp. Aethyl- oder Amyl)nitrit in die Lösung einleitet. Die in sehr glatter Weise dann entstehenden Phenoläther können, sobald die Stickstoffentwicklung aufhört, durch Wasserdampf abgetrieben, mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und durch Destillation rein erhalten werden. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde ausser am Anilin, auch an den Toluidinen, Xylidinen, Cumidinen, Naphtylaminen und dem Benzidin erprobt. Zweckmässig wird bei dieser Reaction eine Temperatur von 40°—60° innegehalten.

1. Phenylcyanat und Anisol.

Phenylcyanat und Anisol vereinigen sich beim Eintragen von Aluminiumchlorid in das Gemisch beider Verbindungen unter reicher Entwickelung von Salzsäure mit einander zum

p-Methoxybenzanilid, $CH_3O . C_6H_4 . CONHC_6H_5$.

Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten. Zweckmässig wird ein Ueberschuss von Anisol verwandt, das bei dem Auskochen des Reactionsproductes mit verdünnter Salzsäure mit den Wasserdämpfen zum grössten Theil sich verflüchtigt. Der Rückstand bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 168°—169°, die in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Analyse:

1. 0,2277 Grm. Substanz gaben 0,6200 Grm. Kohlendioxyd und 0,1232 Grm. Wasser.

2. 0,2675 Grm. Substanz gaben 14,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 23° und 753 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:
	1.	2.	
C	74,26	—	74,01 %
H	5,97	—	5,73 „
S	—	6,21	6,17 „.

Die Verbindung ist mithin identisch mit dem von Cahours[1]) durch Einwirkung von Anisylchlorid auf Anilin, sowie von Lossen[2]) bei der Destillation von Benzanishydroxamsäure erhaltenen Anisanilid. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° zerfällt es in Chlormethyl, Paraoxybenzoësäure, Kohlensäureanhydrid und Phenol.

Da die in den Mutterlaugen von der ersten Krystallisation des Paramethoxybenzanilides hinterbleibenden Rückstände beim Erhitzen mit Salzsäure neben den soeben erwähnten Zersetzungsprodukten auch noch Salicylsäure bildeten, so folgt daraus, dass neben dem Paramethoxybenzanilid auch die entsprechende Orthoverbindung entstanden sein muss. Es gelang indessen nicht, das Orthomethoxybenzanilid zu isoliren.

2. Phenylcyanat und Phenetol.

Die Vereinigung dieser beiden Verbindungen erfolgt nicht ganz so glatt wie beim Anisol. Um das entstandenene Anilid von harzigen Nebenprodukten zu trennen, wurde das Rohprodukt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und der hinterbleibende bräunliche Rückstand in alkoholischer Lösung durch Thierkohle gereinigt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das

p-Aethoxybenzanilid, $C_2H_5O.C_6H_4.CONHC_6H_5$

in weissen, flachen Prismen vom Schmelzp. 170°, die in Wasser unlöslich, löslich in heissem Alkohol sind.

1. 0,2960 Grm. Substanz gaben 0,8097 Grm. Kohlendioxyd und 0,1718 Grm. Wasser.

2. 0,2700 Grm. Substanz gaben 14,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 736 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:
	1.	2.	
C	74,60	—	74,68 %
H	6,45	—	6,23 „
N	—	5,99	5,81 „.

[1]) Ann. chim. [3] 23, 253.

[2]) Ann. Chem. 175, 292.

Beim Erhitzen mit Salzsäure wird das Paraäthoxybenzanilid zerlegt in Chloräthyl, Paraoxybenzoësäure, Kohlensäure und Phenol. Da beim Verseifen der Rückstände aus der Mutterlauge mit Salzsäure nebenbei auch etwas Salicylsäure gebildet wird, so muss sich auch hier, wie bei der Einwirkung des Phenylcyanats auf Anisol, in kleiner Menge das Anilid der Orthoäthoxybenzoësäure gebildet haben. Diese Verbindung konnte indessen nicht isolirt werden.

3. Phenylcyanat und Orthokresolmethyläther.

Das durch Vereinigung dieser beiden Verbindungen erhaltene und in gleicher Weise wie die vorstehenden Verbindungen gereinigte

Meta-Methyl-Para-Methoxybenzanilid

$(CH_3)(CH_3O)C_6H_3 . CONHC_6H_5$

bildet feine, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 147°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, leicht löslich in Säuren.

1. 0,1660 Grm. Substanz gaben 0,4550 Grm. Kohlendioxyd und 0,0925 Grm. Wasser.

2. 0,2116 Grm. Substanz gaben 11,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 731 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{15}NO_2$:
C	74,52	—	74,68 %
H	6,20	—	6,23 „
N	—	6,04	5,81 „.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°—130° zerfällt das m-Methyl-p-Methoxybenzanilid in Anilin, Chlormethyl, Kohlensäure und Kresol. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, oder leichter beim Schmelzen mit Aetzkali, aber wird es in Anilin und die von Schall[1]) durch Methylirung der Orthohomoparaoxybenzoësäure gewonnene

m-Methyl-p-Methoxy-benzoësäure,

$(CH_3) . (CH_3O) . C_6H_3 . COOH$

zerlegt. Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol in äusserst feinen Nädelchen erhaltenen,

[1]) Ber. 12, 825.

bei 192° schmelzenden, mit Eisenchlorid keine Reaction zeigenden Säure ergab nämlich folgendes:

0,1445 Grm. Substanz gaben 0,3435 Grm. Kohlensäure und 0,0819 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:
C	64,85	65,06 %
H	6,29	6,03 „

4. Phenylcyanat und Parakresolmethyläther.

Bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf den Parakresolmethyläther entsteht das

Meta-methyl-ortho-methoxybenzanilid,

$$CH_3.(CH_3O).C_6H_3CONHC_6H_5,$$

das, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 96° bildet, die in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich, leicht löslich in Alkohol sind.

Analyse:

1. 0,1232 Grm. Substanz gaben 0,3362 Grm. Kohlendioxyd und 0,0716 Grm. Wasser.

2. 0,2038 Grm. Substanz gaben 10,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 8° und 735 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{15}NO_2$:
C	74,43	—	74,68 %
H	6,43	—	6,23 „
N	—	6,07	5,81 „

Das m-Methyl-o-methoxybenzanilid zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°—130° in Anilin, Chlormethyl und die bei 148° schmelzende Parahomosalicylsäure, $CH_3(OH)C_6H_3COOH$, die als solche identificirt wurde.

5. Phenylcyanat und Thymolmethyläther.

Auch diese beiden Verbindungen vereinigen sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit einander zum

Methylpropylmethoxybenzanilid,

$$(CH_3)(C_3H_7)(CH_3O)C_6H_2.CONHC_6H_5,$$

das aus Alkohol in glänzenden, weissen, länglichen Täfelchen vom Schmelzp. 166° krystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren.

Analyse:

1. 0,1560 Grm. Substanz gaben 0,4354 Grm. Kohlendioxyd und 0,1078 Grm. Wasser.

2. 0,3044 Grm. Substanz gaben 13,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 11° und 735 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{21}NO_2$:
C	76,16	—	76,32 %
H	7,63	—	7,42 „
N	—	5,11	4,95 „.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120° bis 130° wird das Anilid gespalten in Anilin und eine Säure, die in Wasser sehr wenig löslich, aus Alkohol in langen, dünnen, glänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 140° schmelzen, und mit Eisenchlorid keine Reaction geben.

Analyse:

0,0983 Grm. Substanz gaben 0,2492 Grm. Kohlensäure und 0,0692 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3$:
C	69,12	69,23 %
H	7,83	7,69 „.

Es ist also hier anscheinend eine

Methylpropylmethoxybenzoësäure

$(CH_3).(C_3H_7).(CH_3O).C_6H_2.COOH$

entstanden.

Die Constitution dieser Säure konnte nicht festgestellt werden; doch ist es wahrscheinlich, dass auch hier die Carbonylgruppe wie bei den anderen Phenoläthern in die Parastellung zur Methoxylgruppe eingetreten ist, so dass dieser Säure dann die Constitution:

$$(\underset{2}{CH_3}).(\underset{5}{C_3H_7})(\underset{4}{CH_3O})\underset{1}{C_6H_2}.COOH$$

zukäme; sie würde demnach identisch sein mit der von Kobek[1]) durch Methylirung der p-Thymotinsäure erhaltenen, bei 137° schmelzenden Methyläthersäure.

6. Phenylcyanat und α-Naphtolmethyläther.

Beide Verbindungen vereinigen sich mit einander zum α-Methoxynaphtoësäureanilid, $CH_3O.C_{10}H_6.CONHC_6H_5$,

[1]) Ber. 16, 2100.

welches aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt und den Schmelzp. 218° zeigt. Es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren.

Analyse:

1. 0,2438 Grm. Substanz gaben 0,6947 Grm. Kohlendioxyd und 0,1230 Grm. Wasser.

2. 0,1065 Grm. Substanz gaben 4,7 Ccm. Stickstoff bei 14° und 752 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$:
	1.	2.	
C	77,73	—	77,98 %
H	5,21	—	5,41 „
N	—	5,13	5,05 „.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird das Anilid sofort in Anilin, Chlormethyl, Kohlensäure und α-Naphtol zerlegt, und es gelang nicht, daneben noch eine Oxynaphtoësäure zu isoliren. Die Stellung der Carbonylgruppe in dem Anilide bleibt daher unbekannt.

7. Phenylcyanat und β-Naphtolmethyläther.

Das aus beiden Verbindungen erhaltene β-Methoxynaphtoësäureanilid, $CH_3O.C_{10}H_6.CONHC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in flachen, länglichen Täfelchen vom Schmelzp. 169°.

Analyse:

1. 0,3280 Grm. Substanz gaben 0,9302 Grm. Kohlendioxyd und 0,1658 Grm. Wasser.

2. 0,2945 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 746 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$:
	1.	2.	
C	77,78	—	77,98 %
H	5,62	—	5,41 „
N	—	4,90	5,05 „.

Durch concentrirte Salzsäure wird das Anilid in Anilin, Chlormethyl, Kohlensäure und β-Naphtol zerlegt.

III. Einwirkung des Phenylcyanates auf Phenole.

Während bei den im Vorstehenden beschriebenen Reactionen die Carbonylgruppe des Phenylcyanates in den aromatischen Kern eingriff, vereinigt sich diese Verbindung mit den Phenolen, auch ohne Zusatz von Aluminiumchlorid, unmittelbar zu Carbaminsäureestern, wie A. W. Hofmann[1]) dies zuerst durch die Bildung des Phenylcarbaminsäurephenylesters gezeigt hat:

$$C_6H_5OH + CONC_6H_5 = C_6H_5O \cdot CONHC_6H_5.$$

Durch Zusatz von Aluminiumchlorid wird indessen die Reaction beschleunigt, und verläuft dann bei viel niedrigerer Temperatur; man kann auch diesen Umstand wieder auf die angenommene vorübergehende Bildung des Phenylcarbaminsäurechlorides zurückführen. Die durch Vereinigung des Phenylcyanates mit den Phenolen entstehenden Verbindungen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wieder in ihre ursprünglichen Bestandtheile zerfallen, wobei das Phenylcyanat sich durch seinen stechenden Geruch zu erkennen giebt.

1. Phenylcyanat und Phenol.

Trägt man in ein gelinde erwärmtes Gemisch von Phenylcyanat und überschüssigem Phenol langsam Aluminiumchlorid ein, so tritt unter heftiger Salzsäureentwickelung die Vereinigung beider Verbindungen ein. Die nach dem Erkalten erstarrende Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, zur Entfernung des überschüssigen Phenols mit Natronlauge gewaschen, und schliesslich der so erhaltene Phenylcarbaminsäurephenylester, $C_6H_5O.CO.NHC_6H_5$, aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet glänzende, weisse Nadeln, Schmelzp. 124°.

Analyse:

0,3192 Grm. Substanz gaben 18,3 Ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 753 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_2$:
N	6,68	6,57 %.

[1]) Ber. 4, 249.

Die Verbindung ist mithin identisch mit dem von A. W. Hofmann a. a. O. beschriebenen Phenylcarbaminsäureester. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt der Ester wieder in Phenylcyanat und Phenol.

2. Phenylcyanat und Orthokresol.

Der durch Vereinigung dieser beiden Verbindungen entstehende

Phenylcarbaminsäureorthotoluylester,

$$CH_3^{(1)}.C_6H_4O^{(2)}.CONHC_6H_5,$$

krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 145°. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien ist der Ester unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol.

Analyse:

0,1447 Grm. Substanz gaben 0,3940 Grm. Kohlendioxyd und 0,0771 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:
C	74,22	74,01 %
H	5,91	5,73 „.

Beim Erhitzen zerfällt der Ester wieder in Phenylcyanat und Orthokresol.

3. Phenylcyanat und Parakresol.

Der

Phenylcarbaminsäureparatoluylester,

$$CH_3^{(1)}.C_6H_4O^{(4)}.CONHC_6H_5$$

bildet weisse, glänzende Blättchen, Schmelzp. 114°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol.

0,2104 Grm. Substanz gaben 0,5726 Grm. Kohlendioxyd und 0,1126 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}NO_2$:
C	74,22	74,01 %
H	5,94	5,73 „.

Beim Destilliren zerfällt der Ester wieder in seine Componenten.

4. Phenylcyanat und Thymol.

Der durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Thymol entstehende

Phenylcarbaminsäurethymylester,
$(CH_3)(C_3H_7)C_6H_3O.CONHC_6H_5$,
bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 104°.

0,2127 Grm. Substanz gaben 0,5904 Grm. Kohlendioxyd und 0,1408 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$:
C	75,70	75,83 %
H	7,33	7,06 „

Der Ester zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in seine Componenten.

5. Phenylcyanat und α-Naphtol.

Auch die Naphtole vereinigen sich mit Phenylcyanat zu Carbaminsäurederivaten; so entsteht in analoger Weise, wie die vorhin beschriebenen Carbaminsäureester, der
Phenylcarbaminsäure-α-Naphtylester,
$C_{10}H_7O.CONHC_6H_5$
welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, feine Nadeln vom Schmelzp. 177°—178° bildet.

0,2924 Grm. Substanz gaben 0,8340 Grm. Kohlendioxyd und 0,1259 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$:
C	77,77	77,57 %
H	4,78	4,94 „.

Die Verbindung ist gleichzeitig mit diesen Versuchen auch von Snape[1]) durch directes Erhitzen von Phenylcyanat und α-Naphtol erhalten worden, und zerfällt beim Erhitzen wieder in seine Bestandtheile.

6. Phenylcyanat und β-Naphtol

vereinigen sich ebenfalls miteinander zum
Phenylcarbaminsäure-β-Naphtylester,
$C_{10}H_7O.CONHC_6H_5$,
welcher aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, Schmelzp. 155°—156°.[2])

---

[1]) Ber. 18, 2431.

[2]) In Folge eines Irrthums ist der Schmelzpunkt dieser Verbindung in den Ber. (1885) 18, 2330, zu 230° angegeben.

0,1713 Grm. Substanz gaben 0,4878 Grm. Kohlendioxyd und 0,0791 Grm. Wasser.

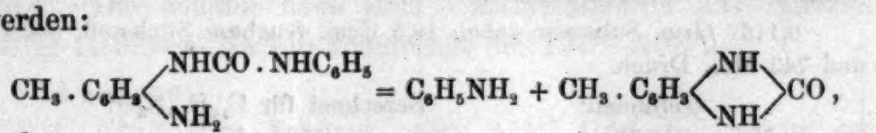
	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$:
C	77,64	77,57 %
H	5,15	4,94 „ .

Der Ester ist identisch mit dem von Snape a. a. O. durch directes Erhitzen von Phenylcyanat und β-Naphtol erhaltenen Phenylcarbaminsäure-β-naphtylester.

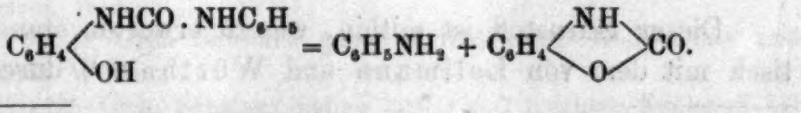
IV. Einwirkung des Phenylcyanates auf nitrosubstituirte aromatische Amine und auf Amidophenole.

Diese letzte Reihe von Versuchen wurde von dem Gesichtspunkte aus unternommen, dass unter der grossen Zahl der bisher bekannt gewordenen substituirten Harnstoffe nur wenige sich finden, in denen solche aromatische Reste vorhanden sind, welche ihrerseits elektronegative Atomgruppen enthalten. Insonderheit erschienen diejenigen derartigen Verbindungen von Interesse, in denen die substituirende negative Atomgruppe, z. B. die Nitrogruppe, in der Orthostellung zu der Amidogruppe des Harnstoffs sich befinden würde. Denn es war von Wichtigkeit, festzustellen, ob und in welcher Weise diese Verbindungen bei der Reduction eine Condensation erleiden würden; ebenso aber auch, wie die Orthodiamine oder Orthoamidophenole bei der Einwirkung von Phenylcyanat sich verhalten würden.

Die Ergebnisse dieser letzteren Untersuchung stehen im Einklange mit den gleichzeitig veröffentlichten Mittheilungen von Lellmann und Würthner[1]), und zeigen, dass zwar bei der Einwirkung von Phenylcyanat sowohl auf Orthotoluylendiamin, wie auf Orthoamidophenol zunächst substituirte Harnstoffe gebildet werden, dass diese aber leicht Anilin abspalten und in Toluylenharnstoff, resp. Phenylenurethan übergeführt werden:



und:



[1]) Ann. Chem. 228, 199 ff.

1. Phenylcyanat und Metanitranilin

vereinigen sich mit einander zum

Mono-m-nitrodiphenylharnstoff,

$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_4.NO_2$,

der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 198,5° schmilzt.

0,1722 Grm. Substanz gaben 23,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 9° und 743 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:
N	16,25	16,38 %

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt werden Phenylcyanat und Metanitranilin zurückgebildet.

2. Phenylcyanat und Paranitranilin.

Der Mono-p-nitrodiphenylharnstoff

$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_4.NO_2$

bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine Krystalle, Schmelzpunkt 212°.

0,0547 Grm. Substanz gaben 7,5 Ccm. feuchten Stickstoff bei 3° und 747 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:
N	16,66	16,38 %

Auch hier tritt bei höherem Erhitzen Rückbildung der Componenten ein.

Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird der Metanitrodiphenylharnstoff reducirt zum

Metaamidodiphenylharnstoff,

$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_4.NH_2$,

der, nach der Entfernung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, durch Aetzkali abgeschieden und durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle gereinigt, kleine, hellgraue Nädelchen bildet, Schmelzp. 187,5°.

0,1167 Grm. Substanz gaben 19,5 Ccm. feuchten Stickstoff, bei 19° und 743 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O$:
N	18,76	18,54 %

Dieser Harnstoff ist mithin, wie zu erwarten stand, identisch mit dem von Lellmann und Würthner[1]) durch Ein-

[1]) Ann. Chem. 228, 222.

wirkung von Phenylcyanat auf Metaphenylendiamin erhaltenen, gleichfalls bei 187° schmelzenden Monometaamidodiphenylharnstoff.

3. Phenylcyanat und Metanitroparatoluidin.

Der durch unmittelbare Vereinigung beider Verbindungen in Benzollösung erhaltene

Phenylmetanitroparatoluylharnstoff.

$$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_3.CH_3.NO_2,$$

bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, citronengelbe, kleine Nadeln, die unter Zersetzung bei 194° schmelzen.

0,1932 Grm. Substanz gaben 26,7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20,5° und 751 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:
N	15,63	15,54 %.

Der Harnstoff zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wieder in seine Componenten.

4. Phenylcyanat und Toluylendiamin.

Phenylcyanat wirkt auf o-Toluylendiamin (aus Metanitroparatoluidin durch Reduction erhalten) sehr heftig ein; es ist deswegen zweckmässig, die Umsetzung in Benzollösung und unter guter Kühlung vorzunehmen. Der hierbei entstehende

Phenylorthoamidotolylharnstoff,

$$C_6H_5NH.CO.NHC_6H_3.CH_3.NH_2,$$

bildet, aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt, ein fast weisses, aus feinen Nädelchen bestehendes Pulver, das zu seiner völligen Reinigung und Befreiung von kleinen Mengen nebenher entstehenden Diphenyltoluylendiharnstoffes (siehe unten) in Salzsäure gelöst, filtrirt und durch Alkalien wieder ausgefällt wird. Die sodann nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig farblosen Nadeln schmelzen bei 197°—198°.

Analyse:

1. 0,2072 Grm. Substanz gaben 0,5317 Grm. Kohlensäure und 0,1201 Grm. Wasser.

2. 0,2248 Grm. Substanz gaben 0,5766 Grm. Kohlensäure und 0,1308 Grm. Wasser.

3. 0,225 Grm. Substanz gaben 32,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 6° und 746 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:
	1.	2.	3.	
C	69,33	69,95	—	69,65 %
H	6,41	6,43	—	6,22 „
N	—	—	17,46	17,46 „ .

Der Phenylorthoamidotolylharnstoff besitzt basische Eigenschaften, und bildet beständige Salze.

Das durch langsames Verdunsten der alkoholischen, mit Chlorwasserstoffgas übersättigten Lösung erhaltene

Salzsaure Salz $C_{14}H_{15}N_3O.HCl$

bildet strahlig gruppirte, schöne Nadeln.

Analyse:

0,213 Grm. Substanz gaben nach dem Kochen mit Sodalösung, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Harnstoff und Ansäuern mit Salpetersäure 0,1098 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O.HCl$
Cl	12,74	12,77 %.

Mit Platinchlorid bildet es ein

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$,

gelbe, baumförmige Krystalle.

0,4967 Grm. Substanz gaben 0,1094 Grm. metallisches Platin

	Gefunden:	Berechnet für $(C_{14}H_{15}N_3O.HCl)_2PtCl_4$:
Pt	22,02	22,03 %.

Das Sulfat, $C_{14}H_{15}N_3O.H_2SO_4$,

bildet gleichfalls schöne Nadeln.

0,1964 Grm. Substanz gaben 0,1352 Grm. Baryumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O.H_2SO_4$:
S	9,46	9,44 %

Beim Erhitzen des freien Phenylorthoamidotolylharnstoffs über seinen Schmelzpunkt, oder leichter beim Erhitzen seines salzsauren Salzes auf 100° findet ein Zerfall in Anilin und

Toluylenharnstoff, $CH_3.C_6H_3\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle CO$,

statt, der aus Alkohol in feinen Nädelchen erhalten wird, die über 300° schmelzen, und die, unzersetzt sublimirbar, durch Sublimation in grossen, farblosen Blättchen gewonnen werden können.

0,2541 Grm. Substanz gaben 41,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 745 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_8N_2O$:
N	18,79	18,96 %

Der Toluylharnstoff besitzt noch schwach basische Eigenschaften, löst sich aber auch leicht in Alkalien.

Durch Hinzufügen von Kaliumnitrit zu der wässrigen Lösung des salzsauren Phenylorthoamidotolylharnstoffs wird, analog der Bildung des von Rudolph[1]) aus dem Orthoamidophenylurethan erhaltenen Azimidophenylurethans,

$C_6H_4N_3.COOC_2H_5$, ein

Azimidotolylphenylharnstoff, $CH_3.C_6H_3N_3.CONHC_6H_5$, gewonnen, der zu seiner Reinigung in Benzol gelöst, und durch Petroleumäther aus der Lösung in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 159°—160° wieder ausgeschieden wird. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in Aether und Chloroform nur schwer löslich.

Analyse:

1. 0,1388 Grm. Substanz gaben 0,3398 Grm. Kohlensäure und 0,0631 Grm. Wasser.

2. 0,0896 Grm. Substanz gaben 16,65 Ccm. feuchten Stickstoff bei 7,5° und 754 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O$:
	1.	2.	
C	66,76	—	66,60 %
H	5,05	—	4,76 „
N	—	22,41	22,27 „.

Der Azimidotolylphenylharnstoff besitzt weder basische, noch saure Eigenschaften. Beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, resp. mit Anilin, oder leichter noch beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge wird der Harnstoff zerlegt in Phenylcyanat — das sogleich weiter umgewandelt wird — und in

Azimidotoluol, $CH_3C_6H_3.N_3H$,

das aus der alkalischen Lösung durch Neutralisiren mit Salzsäure als weisser Niederschlag gefällt, und aus Benzol umkrystallisirt, in grossen, breiten, schwach bräunlich gefärbten Tafeln

[1]) Ber. 12, 1295.

gewonnen wird. Die Krystalle, welche Krystallbenzol enthalten, verwittern schnell an der Luft unter Abgabe von Benzol, und zeigen nach dem Trocknen den Schmelzp. 85°.

0,1511 Grm. Substanz gaben 41,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 745 Mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für C_7H_7N:
N	31,60	31,66 %.

Die Verbindung erwies sich als völlig identisch mit dem von Ladenburg[1]) beschriebenen Azimidotoluol (Schmelp. 83°), und bildete beim Zusammenbringen mit Phenylcyanat wiederum den Azimidotolylphenylharnstoff.

Neben dem Orthoamidotolylphenylharnstoff entsteht bei der Einwirkung des Phenylcyanates auf das Toluylendiamin, und zwar um so mehr, bei je höherer Temperatur die Umsetzung vorgenommen wird, der

Diphenyltoluylendiharnstoff,

$C_6H_5NH.CO.NH.C_6H_3CH_3.NH.CO.NHC_6H_5$,

der beim Lösen des Amidotolylphenylharnstoffs durch Alkohol ungelöst zurückbleibt, und am besten aus Eisessig in kleinen Nädelchen, Schmelzp. 208°—209°, gewonnen wird, die in allen Lösungsmitteln nur äusserst wenig löslich sind.

1. 0,2436 Grm. Substanz gaben 0,6263 Grm. Kohlensäure und 0,1224 Grm. Wasser.

2. 0,2018 Grm. Substanz gaben 26,4 Ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 751 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{20}N_4O_2$:
C	70,12	—	69,95 %
H	5,58	—	5,55 „
N	—	15,35	15,59 „.

Der Diphenyltoluylendiharnstoff ist ausserordentlich beständig, sowohl gegen Alkalien, wie gegen Säuren, und zerfällt nur theilweise über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Unter den Zersetzungsprodukten konnte Diphenylharnstoff nachgewiesen werden.

---

[1]) Ber. 9, 219.

5. Phenylcyanat und Orthoamidophenol.

Lässt man Phenylcyanat und Orthoamidophenol, am besten in ätherischer Lösung, auf einander einwirken, so bildet sich Orthooxydiphenylharnstoff, $C_6H_5NH.CO.NHC_6H_4.OH$, der, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, nach dem Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle breite, bandartige, bei 165°—166° schmelzende Krystalle bildet.

Analyse:

1. 0,2833 Grm. Substanz gaben 0,7086 Grm. Kohlensäure und 0,1368 Grm. Wasser.

2. 0,1468 Grm. Substanz gaben 15,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 745 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{13}H_{12}N_2O_2$:
C	68,21	—	68,38 %
H	5,36	—	5,27 „
N	—	12,11	12,31 „

Der Oxydiphenylharnstoff löst sich in Alkalien, und wird auf Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Beim Erhitzen mit Jodäthyl und Aetzkali in alkoholischer Lösung wird ein

Aethyläther, $C_6H_5NH.CONHC_6H_4.OC_2H_5$,

gebildet, der aus verdünntem Alkohol in wasserhellen, stumpfen Nadeln, Schmelzp. 169°—170°, krystallisirt.

Analyse:

1. 0,2698 Grm. Substanz gaben 0,6956 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

2. 0,2584 Grm. Substanz gaben 24,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 753 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{16}N_2O_2$:
C	70,31	—	70,27 %
H	6,22	—	6,26 „
N	—	10,92	10,96 „.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, oder leichter bei längerem Kochen mit Alkali, wird der Oxydiphenylharnstoff in Anilin und das von Kalckhoff[1]) durch Erhitzen des Oxyphenylharnstoffs erhaltene, bei 141°—142° schmelzende

[1]) Ber. **16**, 1828.

Oxycarbamidophenol $C_6H_4\begin{cases}NH\\O\end{cases}CO$

zerlegt, das als solches durch seine Eigenschaften und durch die Analyse erkannt wurde. (Nach Kalckhoff liegt der Schmelzpunkt bei 137°.)

Analyse:

1. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,6595 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

2. 0,2377 Grm. Substanz gaben 21,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 742 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_7H_5NO_2$:
C	62,32	—	62,19 %
H	3,93	—	3,70 „
N	—	10,33	10,39 „.

6. Phenylcyanat und Acetylorthoamidophenol.

Während bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Orthoamidophenol unter allen Umständen immer nur der Orthooxydiphenylharnstoff gewonnen wird und die Hydroxylgruppe unangegriffen bleibt, gestaltet sich die Umsetzung anders, sobald die Amidogruppe gegen die Einwirkung des Phenylcyanates, z. B. durch vorherige Einführung eines Säurerestes, der Acetylgruppe, oder auch der Phtalylgruppe, geschützt wird.

So erhält man durch Erhitzen des bei 201° schmelzenden Acetylorthoamidophenols $C_6H_4NHCOCH_3 . OH$ mit Phenylcyanat in Toluollösung das

Acetylorthoamidodiphenylurethan,
$C_6H_5NHCO . OC_6H_4NHCOCH_3$.

Dasselbe bildet strahlig gruppirte, lange, derbe, schwach röthlich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 162°.

Analyse:

1. 0,2671 Grm. Substanz gaben 0,6543 Grm. Kohlensäure und 0,1276 Grm. Wasser.

2. 0,2296 Grm. Substanz gaben 21,6 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 741 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{15}H_{14}N_2O_3$:
C	66,80	—	66,63 %
H	5,31	—	5,19 „
N	—	10,46	10,39 „.

Durch Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali wird das Urethan in Acetylamidophenol und Phenylcyanat, resp. dessen Umwandlungsprodukte gespalten.

7. Phenylcyanat und Oxyphtalanil.

Wie aus dem Acetylorthoamidophenol, so wird auch aus dem Oxyphtalanil $HO.C_6H_4N\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}C_6H_4$ — erhalten durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Orthoamidophenol — beim Behandeln mit Phenylcyanat in Toluollösung ein Urethan, das

Phtalanilphenylurethan $C_6H_5NHCOOC_6H_4.N\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}C_6H_4$

gewonnen, das, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, schöne Nadeln vom Schmelzp. 160°—165° bildet.

Analyse:

1. 0,2942 Grm. Substanz gaben 0,761 Grm. Kohlensäure und 0,1121 Grm. Wasser.

2. 0,3207 Grm. Substanz gaben 21,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 24° und 744 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{21}H_{14}N_2O_4$:
C	70,54	—	70,97 %
H	4,23	—	4,30 „
N	—	7,80	7,52 „.

Beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur oder mit alkoholischer Kalilauge wird das Phtalanilphenylurethan wieder in Oxyphtalanil und Phenylcyanat (resp. Diphenylharnstoff) gespalten.

Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Ketone;

von

Rudolf Leuckart.[1])

Durch eine Reihe von Untersuchungen, welche in Gemeinschaft mit den Herren E. Bach[2]), A. Süllwald[3]), H. Lampe[4]) und H. Janssen in den Jahren 1883—1888 im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt wurden und über welche sich Mittheilungen bereits an anderen Orten[5]) finden, ist festgestellt worden, dass Aldehyde und Ketone der aromatischen Reihe beim Erhitzen mit Ammoniumformiat durch das hierbei frei werdende Kohlenoxyd reducirt und, indem Ammoniak sich an dieselben anlagert, in die entsprechenden Basen übergeführt werden können. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat Benzylamin

$$C_6H_5CHO + HCOONH_4 = C_6H_5CH_2 . NH_2 + CO_2 + H_2O.$$

Neben dieser Verbindung werden aber auch noch Formylbenzylamin, $C_6H_5CH_2NH.CHO$, Dibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NH$, Formyldibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2N.CHO$, und in reichlichster Menge endlich Tribenzylamin $(C_6H_5CH_2)_5N$ gewonnen.

In gleicher Weise werden ferner Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ in Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH_2$; Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ in Phenyläthylamin $C_6H_5CH . NH_2 . CH_3$; Desoxybenzoïn $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ in symmetrisches Diphenyläthylamin

$$C_6H_5CH_2 . CH . NH_2 . C_6H_5;$$

Campher $C_{10}H_{16}O$ in Bornylamin $C_{10}H_{17}NH_2$, und endlich Carvol $C_{10}H_{14}O$ in Carvylamin $C_{10}H_{15}NH_2$ übergeführt.

Nachdem so die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaction an einer Reihe von Aldehyden und Ketonen der aro-

---

[1]) Nach den hinterlassenen Aufzeichnungen R. Leuckarts mitgetheilt von **K. Buchka.**

[2]) Siehe dessen Inaug.-Dissert., Zeitz 1888.

[3]) Desgl. Göttingen 1888.

[4]) Desgl Göttingen 1889.

[5]) Siehe Nachr. v. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1883, 226; Ber. **18**, 2341; **19**, 2128; **20**, 104; **22**, 1409 u. 1851.

matischen Reihe festgestellt war, musste es von Interesse erscheinen, auch die Diketone der aromatischen Reihe, sowie Aldehyde und Ketone der aliphatischen Reihe in den Kreis dieser Untersuchungen hineinzuziehen.

Hierbei ergab es sich, dass auch die aromatischen Diketone beim Erhitzen mit dem Ammoniumformiat zunächst offenbar reducirt werden; denn es lässt sich z. B. bei der Umsetzung des Benzils die Entstehung von Benzaldehyd nachweisen. Indem aber nicht einfach Ammoniak sich anlagert und so eine primäre Base gebildet wird, sondern vielmehr zwei Moleküle Ammoniak entweder mit 1 Mol. des Diketons und 1 Mol. des entstandenen Benzaldehydes, oder aber mit 2 Mol. Diketon sich vereinigen, enstehen stickstoffhaltige, hochmolekulare Condensationsprodukte, welche auf anderen Wegen schon früher durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Diketone erhalten waren, und deren Zusammensetzung besonders durch die Untersuchungen von Japp (siehe unten) aufgeklärt ist. In gleicher Weise wie die aromatischen Diketone verhält sich auch das Benzoïn.

Während diese Reactionen verhältnissmässig glatt verlaufen, tritt indessen anscheinend beim Erhitzen aliphatischer Aldehyde und Ketone mit Ammoniumformiat eine weniger einfache Umsetzung ein, und es werden stark basische Verbindungen gebildet, welche zu den Pyridinderivaten in naher Beziehung zu stehen scheinen.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Hrn. A. Süllwald ausgeführt worden.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzil.

Ammoniumformiat und Benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, wirken erst bei höherer Temperatur auf einander ein. Es ist deswegen zweckmässig, beide Verbindungen ($2^1/_2$ Theil Ammoniumformiat, 1 Theil Benzil) ungefähr 5 Stunden lang im Kölbchen mit Steigrohr auf 215°—220° zu erhitzen. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 113° schmelzen (Ausbeute: 70% des angewandten Benzils).

Analyse:

1. 0,1782 Grm. Substanz gaben 0,556 Grm. Kohlensäure und 0,0847 Grm. Wasser.

2. 0,1332 Grm. Substanz gaben 0,4156 Grm. Kohlensäure und 0,0651 Grm. Wasser.

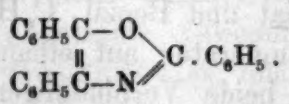
3. 0,164 Grm. Substanz gaben 7 Ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 762 Mm. Druck.

4. 0,1441 Grm. Substanz gaben 5,95 Ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 758 Mm. Druck.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{21}H_{15}NO$:
C	84,53	85,09	—	—	84,84 %
H	5,27	5,43	—	—	5,05 „
N	—	—	5,05	4,86	4,71 „.

Die so erhaltene Verbindung, welche in den üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, und von concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst wird, ist gegen starke Säuren wie gegen Basen ausserodentlich beständig. Erst bei längerem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 240° tritt ein Zerfall in Benzaldehyd, Benzoësäure und Ammoniak ein.

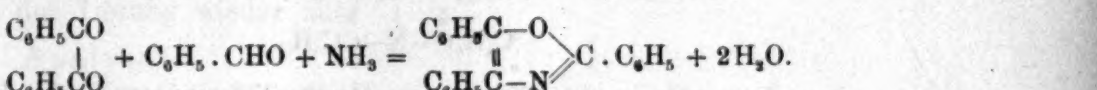
Nach allem diesem erweist sich der vorliegende Körper als identisch mit dem „Azobenzil“ Zincke's, welches dieser Forscher aus Benzil und wässrigem Ammoniak darstellte[1]), und welches später Zincke[2]) durch Behandeln des schon von Laurent[3]) erhaltenen Imabenzils, $C_{42}H_{32}N_2O_4$, mit concentrirter Schwefelsäure (neben Benzil und Benzaldehyd) gewann, und mit dem gleichfalls zuerst von Laurent dargestellten Benzilam identificirte. Zincke nimmt für diese Verbindung die Formel $C_{42}H_{32}N_2O_2$ an, während Japp[4]) die Formel $C_{21}H_{15}NO$ vertritt und dem Azobenzil die folgende Constitutionsformel zuschreibt:



Die Analyse kann zwischen den beiden in Frage stehenden Formeln natürlich nicht entscheiden. Legt man aber die

[1]) Ann. Chem. 34, 190.
[2]) Ber. 16, 889.
[3]) Dies. Journ. 35, 461.
[4]) Ber. 15, 2410.

Formel von Japp zu Grunde, so erklärt sich die Bildung des Azobenzils aus dem Benzol und Ammoniumformiat in ungezwungener Weise. Es ist dann anzunehmen, dass das Benzil durch theilweise Reduction in Benzaldehyd gespalten wird, und dass sich sodann, wie schon Japp ausführt a. a. O., 1 Mol. unverändertes Benzil, 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Ammoniak nach folgender Gleichung mit einander umsetzen:



Neben dem Azobenzil wird bei dieser Reaction in kleiner Menge Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$, gebildet, das in den Mutterlaugen von dem zuerst ausgeschiedenen Azobenzil verbleibt, und durch seinen Schmelzpunkt als solches erkannt wurde.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzoïn.

Beim Erhitzen von Benzoïn, $C_6H_5CH.OH.COC_6H_5$, mit Ammoniumformiat auf 230° wird in fast quantitativer Menge ein in Alkohol nahezu unlöslicher Körper erhalten, welcher in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, aus heissem Nitrobenzol oder Nitrotoluol umkrystallisirt, in farblosen, schön glänzenden Nadeln gewonnen wird, Schmelzp. 245°. Die Verbindung ist unzersetzt sublimirbar, ausserordentlich beständig, und in alkoholischer Salzsäure mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe löslich. Aus beiden Lösungen wird sie durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Analyse:

1. 0,2427 Grm. Substanz gaben 0,7757 Grm. Kohlensäure und 0,12 Grm. Wasser.

2. 0,186 Grm. Substanz gaben 11,11 Ccm. feuchten Stickstoff bei 10° und 763 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{28}H_{20}N_2$:
C	87,16	—	87,50 %
H	5,49	—	5,21 „
N	—	7,21	7,29 „.

Die Verbindung ist identisch mit dem „Benzoïnimid", welches Erdmann[1]) zuerst bei der Darstellung von Benzoïnam,

[1]) Ann. Chem. 135, 181.

$C_{28}H_{24}N_2O$ aus Benzoïn und alkoholischem Ammoniak in kleiner Menge als Nebenprodukt erhielt, und für welches er die Formel $C_{14}H_{11}N$ aufstellte. Nach den Untersuchungen von Japp[1]) dagegen ist dieser von ihm „Ditolanazotid" benannten Verbindung die verdoppelte Formel $C_{28}H_{20}N_2$ und folgende Constitution zuzuschreiben:

$$\begin{matrix} C_6H_5C-N-CC_6H_5 \\ \| \quad | \quad \| \\ C_6H_5C-N-CC_6H_5 \end{matrix}.$$

Die ausserordentlich grosse Beständigkeit der Verbindung kann allerdings als Stütze für diese Annahme aufgeführt werden; und die Entstehung des Ditolanazotides aus dem Benzoïn bei der Einwirkung von Ammoniumformiat ist gleichfalls mit dieser Formel wohl vereinbar. Die Reaction würde dann so verlaufen, dass zunächst das Benzoïn unter der Einwirkung des Ammoniumformiates, analog dem Verhalten anderer Ketone, vorübergehend in eine Base übergeführt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH.OH \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix} + HCOONH_4 = \begin{matrix} C_6H_5CH.OH \\ | \\ C_6H_5CH.NH_2 \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Indem sodann zwei Moleküle dieser Verbindung sich unter Austritt von Wasser und von Wasserstoff mit einander vereinigen, wird das Ditolanazotid gebildet:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH.OH \\ | \\ C_6H_5CH.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N.HCC_6H_5 \\ | \\ HO.HCC_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C-N-CC_6H_5 \\ \| \quad | \quad \| \\ C_6H_5C-N-CC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 3H_2.$$

Neben dem Ditolanazotid entsteht bei dieser Reaction in kleiner Menge noch Lophin, sowie Benzaldehyd.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Phenanthrenchinon.

Die Umsetzung des Phenanthrenchinons, $\begin{matrix} C_6H_4CO \\ | \quad | \\ C_6H_4CO \end{matrix}$, mit dem Ammoniumformiat wird am besten in geschlossenen Röhren durch Erhitzen auf 240°—250° ausgeführt. Das erhaltene Rohprodukt wird zuerst mit heissem Wasser ausgelaugt, und der hinterbleibende, in Alkohol äusserst wenig lösliche Rück-

[1]) Chem. Soc. 1886, 1, 825 u. 843.

stand aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, grünlich glänzende Nädelchen, die beim Zerreiben ein gelbrothes Pulver bilden. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die erhaltene Verbindung ist unzersetzt sublimirbar, unlöslich oder nur wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln, und wird von concentrirter Schwefelsäure mit anfangs rother, dann intensiv blauer Farbe gelöst. Wasser scheidet den Körper unverändert aus der Lösung wieder aus.

Analyse:

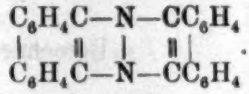
1. 0,1078 Grm. Substanz gaben 0,3493 Grm. Kohlensäure und 0,0464 Grm. Wasser.

2. 0,1337 Grm. Substanz gaben 0,4336 Grm. Kohlensäure und 0,0553 Grm. Wasser.

3. 0,2076 Grm. Substanz gaben 13,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 11° und 765 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{28}H_{16}N_2$:
C	88,53	88,44	—	88,04 %
H	4,78	4,43	—	4,21 „
N	—	—	7,63	7,36 „ .

Die Verbindung ist identisch mit dem Diphenanthrenazotid, $C_{28}H_{16}N_2$, welches Graebe[1]) zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon neben einer anderen Verbindung, $C_{14}H_{11}NO_2$, erhielt. Der gleiche Körper wurde später von Anschütz und Schulz[2]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Ammoniak auf höhere Temperatur, sowie von v. Sommaruga[3]) durch Erhitzen einer mit trockenem Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Phenanthrenchinon neben anderen Produkten gewonnen. Wie Japp[4]) dann später ausführte, entsteht das Diphenanthrenazotid auch bei der Destillation des Ditolanazotides (s. oben) mit Natronkalk; und Japp stellt deswegen für das Diphenanthrenazotid die folgende Constitutionsformel auf:



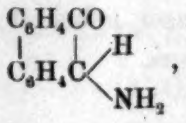
[1]) Ber. 7, 785.

[2]) Ann. Chem. 196, 54.

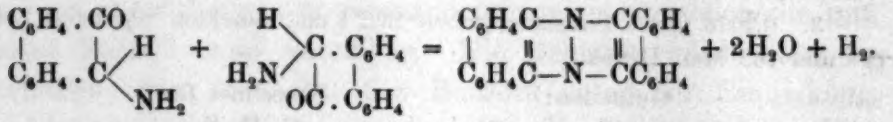
[3]) Wien. Mon. 1, 145.

[4]) Chem. Soc. 1886, 1, 843 ff.

Seine Entstehung aus dem Phenanthrenchinon und Ammoniumformiat lässt sich dann ungezwungen so deuten, dass man annimmt, das Phenanthrenchinon sei zunächst nach Analogie der einfachen aromatischen Aldehyde und Ketone (sowie des Benzoïns) durch das Ammoniumformiat in die folgende Verbindung übergeführt:



und zwei Moleküle dieser Verbindung hätten sich dann unter Austritt von Wasser und Wasserstoff mit einander vereinigt:



Die ausserordentlich grosse Beständigkeit der Verbindung macht es allerdings wahrscheinlich, dass hier eine mehrfach ringförmig geschlossene Verbindung entstanden ist.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Anthrachinon.

Während bei den bisher beschriebenen Reactionen stickstoffhaltige, kohlenstoffreiche Verbindungen erhalten wurden, gelang es nicht, das Anthrachinon in ein ähnliches Condensationsprodukt überzuführen. Vielmehr bildet sich beim Erhitzen des Anthrachinons mit Ammoniumformiat auf 250° ausschliesslich Anthracen, das durch seinen Schmelzpunkt, die Bildung der charakteristischen rothen Pikrinsäureverbindung, sowie durch die Analyse als solches erkannt wurde.

0,1569 Grm. Substanz gaben 0,543 Grm. Kohlensäure und 0,829 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}$:
C	94,38	94,38 %
H	5,87	5,62 „ .

Es hat das Ammoniumformiat hier mithin lediglich reducirend gewirkt.

Einwirkung von Ammoniumformiat auf Aceton.

Während es nicht gelingen wollte, durch Einwirkung von Ammoniumformiat auf den gewöhnlichen Aldehyd einheitliche Verbindungen zu gewinnen, wurde mit etwas besserem Erfolge die Umsetzung des Ammoniumformiates mit Aceton untersucht. Aceton wurde mit der anderthalbfachen Menge Ammoniumformiat 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° bis 210° erhitzt. Das erhaltene, gelbbraun gefärbte Oel, welches einen betäubenden, coniinähnlichen Geruch zeigte, wurde nach dem Versetzen mit Natronlauge der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es ging eine fast farblose Flüssigkeit über, welche, mit Salzsäure angesäuert und eingedampft, sich immer dunkler färbte. Die aus der eingeengten salzsauren Lösung durch Natronlauge wieder ausgeschiedenen Basen wurden mittelst Aether ausgeschüttelt, über Aetznatron getrocknet, und nach dem Verdunsten des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen (Ausbeute an Rohprodukt: 20% des angewandten Acetons). Bei sorgfältiger Destillation gelang es, drei Fractionen von einander zu trennen: von 155° bis 156°, von 195°—200° und von 260°—270°.

1. Die Fraction 155°—156° ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, bewegliches Oel, von stark basischen Eigenschaften, und schwachem Alkaloidgeruch.

Analyse:

1. 0,1239 Grm. Substanz gaben 0,3481 Grm. Kohlensäure und 0,1374 Grm. Wasser.

2. 0,1434 Grm. Substanz gaben 0,403 Grm. Kohlensäure und 0,1549 Grm. Wasser.

3. 0,1292 Grm. Substanz gaben 12,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 748 Mm. Druck.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_8H_{15}N$:
C	76,63	76,63	—	76,80 %
H	12,35	12,00	—	12,00 „
N	—	—	11,48	11,20 „

Die Ausbeute an dieser Fraction beträgt etwa 9% des angewandten Acetons. Das frisch destillirte Oel färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb; mit Metallsalzlösungen giebt es zum Theil gefärbte Niederschläge; so mit Quecksilber-

chlorid einen gelben, mit Kobaltchlorid einen rothvioletten, mit Eisenchlorid einen braunrothen, mit Zinnchlorid und Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Das salzsaure Salz, $C_8H_{15}N.HCl$, wird erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base, und giebt, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, farblose Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

Analyse:

0,1764 Grm. Substanz gaben 0,1492 Grm. Chlorsilber.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N.HCl$:
Cl	21,14	21,98 %

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, orangefarbene Nadeln, die in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heissem Wasser nur schwierig löslich sind, und, auf 204° erhitzt, sich zersetzen.

Die Analyse ergab einen nur annähernd stimmenden Werth:
0,3595 Grm. Substanz gaben 0,1041 Grm. Platin.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_8H_{15}NHCl)_2PtCl_4$:
Pt	28,96	29,7 % .

2. Die Fraction 195°—200° ist ein gelbes, allmählich sich bräunendes Oel, von äusserst heftigem, betäubendem Geruche, und sehr stark basisch. Es ist bedeutend weniger in Wasser löslich als die niedriger siedende erste Fraction. Mit Kobaltchlorür giebt es einen grünen, mit Eisenchlorid einen braunen, mit Quecksilberchlorid einen weissgelben Niederschlag.

Analyse:

1. 0,1206 Grm. Substanz gaben 0,3477 Grm. Kohlensäure und 0,1329 Grm. Wasser.

2. 0,1179 Grm. Substanz gaben 10,2 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 743 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{10}H_{19}N$:
C	78,63	—	78,43 %
H	12,24	—	12,42 „
N	—	9,67	9,15 „ .

3. Die Fraction 260°—270° bildet ein gelbbraunes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, stark basische Eigenschaften, und gleichfalls heftigen Geruch zeigt.

Analyse:

1. 0,1231 Grm. Substanz gaben 0,3542 Grm. Kohlensäure und 0,1349 Grm. Wasser.

2. 0,1979 Grm. Substanz gaben 16,8 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 749 Mm. Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_{19}N$:
	1.	2.	
C	78,47	—	78,43 %
H	12,17	—	12,42 „
N	—	9,57	9,15 „.

Es sind also bei der Einwirkung des Ammoniumformiates auf das Aceton neben anderen, nicht isolirten Verbindungen, drei Basen, die eine von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$, die beiden anderen, einander isomeren, von der Formel $C_{10}H_{19}N$ erhalten worden. Die Annahme liegt nahe, dass diese Verbindungen Glieder einer homologen Reihe von Basen sind, welche in naher Beziehung zu den Pyridinbasen, resp. zu deren Reductionsproducten stehen. Denn die Formel $C_8H_{15}N$ würde einem Tetrahydrocollidin entsprechen. Für diese nahe Verwandtschaft mit den Pyridinbasen spricht aber nicht nur die gefundene Zusammensetzung, sondern auch noch eine Reihe von anderen Umständen. So der stark basische Charakter der aus dem Aceton gewonnenen Verbindungen; ihr eigenthümlich betäubender, coniinähnlicher Geruch, wie er sich in gleicher Weise auch bei den der Base $C_8H_{15}N$ isomeren, von Wertheim[1]) zuerst beobachteten, von A. W. Hofmann[2]) eingehend untersuchten Conicelnen, ferner bei dem gleichfalls isomeren, von Schiff[3]) zuerst dargestellten Paraconiin, bei dem homologen Triacetonin[4]), $C_9H_{17}N$, und bei anderen, hierher gehörigen Basen findet.

Vor Allem aber deutet auch die Entstehungsweise der beschriebenen Verbindungen auf eine Zugehörigkeit derselben zur Pyridinreihe. Denn es ist bekannt, dass verschiedentlich aus dem Aceton bei der Einwirkung von Ammoniak Pyridinverbindungen, resp. Reductionsprodukte derselben erhalten

---

[1]) Ann. Chem. **127**, 75.

[2]) Ber. **18**, 5; **16**, 558 u. 590; **18**, 109.

[3]) Ann. Chem. **157**, 352 u. **166**, 188.

[4]) Vergl. E. Fischer, Ber. **16**, 649 u. 1604; **17**, 1789.

worden sind. So gehören die bei der Einwirkung von Ammoniak auf Aceton, oder auf ein Gemisch von Aceton und einem Aldehyd, z. B. Acet- oder Benzaldehyd, entstehenden, sauerstoffhaltigen Acetonbasen nach den Untersuchungen von Heintz[1]) und E. Fischer[2]) zu den Hexahydroderivaten des Pyridins. Ferner stellte Dürkopf[3]) durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Aceton das α-γ-α-Trimethylpyridin, $C_5H_2N(CH_3)_3$ dar, und endlich soll nach Engler und Riehm[4]) auch beim Erhitzen des zum Aceton in naher Beziehung stehenden Mesityloxydes mit Ammoniak ein Trimethylpyridin sich bilden.

Unter diesen Umständen ist es sehr wahrscheinlich, dass auch beim Erhitzen des Acetons mit Ammoniumformiat reducirte Pyridinbasen entstanden sind. Der Siedepunkt der Base $C_8H_{15}N$ (155°—156°) liegt auch dem Siedepunkte des isomeren α-Coniceïns (158°) sehr nahe; gegen eine Identität beider Verbindungen spricht aber der Umstand, dass das α-Coniceïn bei 35° krystallinisch erstarrt, während die aus dem Aceton und Ammoniumformiat erhaltenen Basen in keiner Weise durch Abkühlung zum Erstarren gebracht werden konnten.

Einer weiteren Untersuchung der hier erhaltenen eigenthümlichen Basen, und einer Aufklärung ihrer Zusammensetzung, stellte sich ihre immerhin schwierige Beschaffung in grösseren Mengen hindernd in den Weg.

Jedenfalls ergiebt sich aber aus diesen Versuchen, dass auch bei der Einwirkung auf das Aceton das Ammoniumformiat wie freies Ammoniak, und gleichzeitig auch reducirend gewirkt hat. Dass schliesslich hier der Verlauf der Umsetzung ein ganz anderer wird als bei den einfachen Aldehyden und Ketonen der aromatischen Reihe, ist durch die besondere Natur der Ketone der aliphatischen Reihe bedingt.

---

[1]) Ann. Chem. 174, 166; 178, 325; 189, 214; 191, 122 u. s. w.
[2]) Ber. 16, 2236 u. 17, 1794.
[3]) Das. 21, 2713. [4]) Das. 19, 40 u. Ann. Chem. 238, 1.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LIV. Zur Kenntniss des Pyridins und seiner Beziehungen zum Chinolin, Isochinolin und den Alkaloïden;

von

Alb. Edinger.

Wie aus einer Reihe früher im hiesigen Universitätslaboratorium gemachten Untersuchungen hervorgeht, zeigen die Halogen-Alkyladditionsprodukte der China-Alkaloïde, sowie die des Papaverins und Narceïns, bei ihrer Behandlung mit Aetzalkalien einerseits, feuchtem Silberoxyd andrerseits ein wesentlich anderes Verhalten, als die additionellen Abkömmlinge des Chinolins.

Fassen wir die Ergebnisse der vielmals wiederholten und dabei bestätigt gefundenen Reactionen in Kürze zusammen, so können wir sagen: Die Halogen-Alkylverbindungen gewisser Alkaloïde werden durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd, wenigstens in ganz frischem Zustande und unter Anwendung ganz bestimmter Vorsichtsmassregeln, in quarternäre Basen übergeführt, die in Wasser löslich sind, mit Leichtigkeit kohlensaure Salze bilden, und deren halogenwasserstoffsaure Salze, weil identisch, mit den betreffendes Halogen-Alkyl-Additionsprodukten einerseits durch verdünnten Ammoniak nicht zersetzt werden, andrerseits krystallwasserfreie Doppelsalze mit Platinchlorid, Bromkadmium etc. bilden, die sehr beständig sind, und theilweise aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Diese Doppelsalze müssen naturgemäss ihrerseits wiederum identisch sein mit denen der entsprechenden Alkyl-Additionsprodukte.

Eben diese additionellen Abkömmlinge geben mit fixen Alkalien behandelt eine ganz andre Base, die sich aufs schärfste von der mit feuchtem Silberoxyd erzeugten unterscheidet und ihrem ganzen Verhalten nach tertiärer Natur zu sein scheint: denn so entstandene Basen sind im Wasser fast ganz unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Aether, Benzol etc. Kohlen-

saure Salze sind sie nicht im Stande zu bilden. Ihre halogenwasserstoffsauren Salze sind nicht identisch mit den entsprechenden Additionsprodukten, was besonders scharf daraus hervorgeht, dass sowohl verschiedenartige Körper entstehen, wenn man das Additionsprodukt und das halogenwasserstoffsaure Salz in Doppelsalze überführt, als auch daraus, dass diese halogenwasserstoffsauren Salze mit Ammoniak selbst in verdünnten Lösungen zersetzt werden, und zwar unter Abscheidung der freien Basen. Die Doppelsalze der Halogen-Alkyl-Additionsprodukte aus wässriger Lösung dargestellt, waren durchweg krystallwasserfrei, dagegen enthalten die halogenwasserstoffsauren Doppelsalze der genannten Basen durchweg Krystallwasser, und können bisweilen nicht ohne Zersetzung gekocht werden.[1]) Ganz genau so wie die Verseifungsprodukte der additionellen Abkömmlinge der Alkaloïde verhielten sich die des Isochinolins[2]), wonach es nicht unwahrscheinlich erscheint, dass in vielen Alkaloïden selbst ein Isochinolinkern enthalten ist. Ueber weitere Versuche, die mit einfachen und substituirten Isochinolin-Halogen-Alkyl-Additionsprodukten angestellt worden sind, und bei denen es theilweise gelungen ist, schön krystallisirte, fassbare Produkte zu erhalten, wird in kurzer Zeit eingehender berichtet werden, und behalte ich mir die diesbezüglichen Mittheilungen vor.[3])

In einer ganz anderen Weise als bei den eben besprochenen Alkaloiden und dem Isochinolin functionirt das Stickstoffatom im gewöhnlichen Chinolin.[4]) Die Additionsprodukte des Chinolins geben bekanntlich, mit Aetzalkalien behandelt und in Halogenwasserstoffsäure gelöst, Salze, die mit den ursprünglichen entsprechenden Additionsprodukten nicht isomer,

---

[1]) Vergl. die Arbeit von Claus u. Hüetlin, Freib. Diss. 1886 u. Ber. 18, 1576*. Dies. Journ. [2] 38, 495–496 (Claus u. Edinger) Claus u. Ritzefeld, Ber. 18, 1885. Vergl. dageg. Goldschmidt, Wien. Mon. 1885, S. 667; Stranski, das. 1888, S. 751; das. 1889, S. 773. Entgegnung von Claus, dies. Journ. [2] 40, 465.

[2]) Claus u. Edinger, Freib. Diss. 1890, dies. Journ. [2] 38, 491 ff.

[3]) Herr Bossung hat im hiesigen Laboratorium die Untersuchung über die Verseifungsprodukte und Oxydation des Monobromisochinolins bereits begonnen und wird dieselben mit mir fortführen.

[4]) Claus u. Himmelmann, Freib. Diss. 1881. Claus u. Tossé, Freib. Diss. 1883, ferner Ber. 17, 1277*; 17, 1328; 18, 410*; 18, 1305*.

sondern identisch sind, und vollends werden durch feuchtes Silberoxyd Basen erzeugt, die kraft ihrer Löslichkeit in Aether des Charakters als quaternärer Ammoniumoxydhydrate entbehren, und deren halogenwasserstoffsaure Salze gleichfalls identisch sind mit den directen Halogenalkyl-Additionsprodukten. Hieraus und aus anderen Reactionen geht hervor, dass auch die beiden Basen identische Körper[1]) sind. Durch diese Resultate, die offenbar auf verschiedenartige jeweilige Function des Stickstoffatoms im Chinolin, Isochinolin und den Alkaloiden zurückzuführen sind, wurde ich auf den Gedanken gebracht, den einfachsten aromatischen Stickstoffkörper, das Pyridin einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen, um dann wenigstens den Anhalt für die Constitution des Pyridins zu haben, ob dasselbe dem Chinolin oder dem Isochinolin und den Alkaloiden näher steht. Es sind nun auf diesem Gebiete verschiedene Versuche gemacht worden[2]), jedoch ist bei diesem Verfahren das Verhältniss des Pyridins speciell zu den China-Alkaloiden und naturgemäss auch zu dem damals noch nicht näher untersuchten Isochinolin keine Rücksicht genommen worden. Ferner sind fast sämmtliche Reactionen bisher in der Wärme ausgeführt worden, was, wie sich vielfach bei den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen gezeigt hat, eine eingreifende Aenderung in der ursprünglichen Beschaffenheit dieser äusserst leicht zersetzbaren Körper bedingen kann.

Herrn Geheimrath v. Hofmann, der die oben erwähnten Untersuchungen bereits im Jahre 1881 begonnen und, unter allerdings anderen Umständen, durchgeführt hat, bin ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er mir dieses Untersuchungsgebiet überliess, zu grossem Dank verpflichtet.

Dass bei der Behandlung der Pyridin-Alkyl-Additionsprodukte mit feuchtem Silberoxyd und ätzenden Alkalien verschiedene Basen, abgesehen von den zu gleicher Zeit unvermeidlich auftretenden Nebenprodukten, überhaupt entstehen,

---

[1]) Das Gleiche wurde kürzlich von Claus u. Golinelli, Freib. Diss. 1889, vom Di-para-chinolyl (sogen. α-Dichinolyl) nachgewiesen.

[2]) Hofmann: Zur Geschichte der Pyridinbasen, Ber. 14, 1467; Andersen, Ann. Chem. 94, 358; Oechsner de Conninck, Ber. 14, 701, 702.

geht aus den mehrfachen bereits vor Jahren angestellten Untersuchungen von v. Hofmann, Andersen, Oechsner de Conninck zur Genüge hervor. Ebenso aber ist ersichtlich, dass durch Analysen der freien Basen, selbst wenn dieselben, was äusserst schwierig, rein dargestellt und unverändert erhalten werden können, für die Constitution und Natur derselben wenig gewonnen ist. Die Hauptaufgabe, die Frage nach der Constitution dieser Körper auf diesem Wege zu lösen, liegt meines Erachtens nach darin, die Basen in Form möglichst reiner und beständiger Doppelsalze zu eliminiren und diese Produkte unter einander sowohl, wie mit den dem addirten Alkylgehalt der Basen entsprechenden Doppelsalzen der Additionsprodukte zu vergleichen. Als Ausgangsmaterial zu vorliegender Untersuchung wurde Pyridin-Benzylchlorid benutzt. Dieses wurde zunächst in verschiedenen Lösungen und verschiedenen Concentrationen mit salzsaurem Platinchlorid gefällt. Da, wie bereits gesagt, dieses Platindoppelsalz wichtig ist, weil mit demselben die aus den Verseifungsprodukten erhältlichen Doppelsalze verglichen werden müssen, so sei hier über den Einfluss des Lösungsmittels bei der Fällung selbst kurz folgendes bemerkt.

Es ist nicht gleichgültig ob man Pyridin-Benzylchlorid in wässriger Lösung mit wässrigem Platinchlorid oder in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Platinchlorid fällt. Man erhält im ersteren Falle ein krystallwasserfreies Platindoppelsalz (Schmelzp. 221° uncorr.), übereinstimmend mit den früheren Untersuchungen über die Alkaloïde, das Isochinolin und Chinolin, bei denen die halogenwassertsoffsauren Doppelsalze der Additionsprodukte niemals Krystallwasser enthielten. Im zweiten Falle, also in alkoholischer Lösung, entstand ein mit Alkohol krystallisirendes Doppelsalz (Schmelzp. 199° uncorr.). Bewiesen wird dieses durch folgende Analysen und Reactionen: Pyridinbenzylchlorid-Platinchlorid aus wässriger Lösung, das sorgfältig von hygroskopischer Feuchtigkeit über Chlorcalcium getrocknet war, zeigte, einen Tag lang im Luftbade auf 120° erhitzt, bei drei verschiedenen Versuchen entweder gar keine oder eine nicht in Rechnung kommende Gewichtsabnahme. Die zum Beweis der Reinheit des Präparats angestellten Platinbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

Platinbestimmung:

1. 0,11 Grm. angewandte Substanz gaben 0,0287 Grm. Pt = 26,09 % Pt.

2. 0,327 Grm. angewandte Substanz gaben 0,085 Grm. Pt = 25,993 % Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_5H_5N . C_7H_7Cl)_2PtCl_4$:
Pt	26,09	25,993	26,23 %.

Dagegen zeigte das Pyridinbenzylchlorid-Platinchlorid, welches in alkoholischem Platinchlorid gefällt, mit Aether gewaschen und über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde, beim Erhitzen auf 100° folgende Abnahme:

	Angewandte Substanz:	Abnahme:	in Procenten:
1.	0,1645 Grm.	0,0035 Grm.	2,12
2.	0,2725 „	0,0057 „	2,09
3.	0,1107 „	0,0025 „	2,26
4.	0,2165 „	0,0045 „	2,07
		Mittel	2,13

Dass diese Abnahme durch Krystallalkohol bedingt wird, dessen Auftreten Mylius schon früher bei Cinchoninderivaten beobachtet hat[1]), geht aus folgendem Versuche hervor:

In ein kleines Fractionskölbchen wurden 0,5 Grm. der Substanz fein gepulvert und sorgfältig getrocknet hineingeschüttet. Dieses Kölbchen wurde in ein auf 80° erhitztes Wasserbad gebracht und der übergehende Dampf in einer alkalischen Jodlösung aufgefangen; es trat ein deutlicher Geruch nach Jodoform auf und nach einigen Tagen zeigten sich in dieser alkalischen Jodlösung mit der Loupe deutlich erkennbare Jodoformflitter, die sich übrigens auch erkennen liessen, wenn man die alkalische Jodlösung mit Aether ausschüttelte und den von der Lösung getrennten Aether verdunstete. Es würde dieses Platinchloriddoppelsalz mit $^1/_3$ Mol. Alkohol krystallisiren oder auf je 3 Mol. Salz 1 Mol. Alkohol kommen, da sich auf die Formel $(C_5H_5N, C_7H_7Cl)_2PtCl_4 + {}^1/_3 C_2H_5OH$ 2,00 % Alkohol berechnet. Die Platinbestimmungen der bei 100° entalkoholten Substanz bostätigten die Reinheit der Präparate.

[1]) Ber. 19, 1773.

Platinbestimmung:

1. 0,1095 Grm. angewandte Substanz gaben 0,0805 Grm. Pt = 26,48 % Pt.

2. 0,122 Grm. angewandte Substanz gaben 0,0825 Grm. Pt = 26,43 % Pt.

3. 0,13 Grm. angewandte Substanz gaben 0,0345 Grm. Pt = 26,16 % Pt.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$(C_5H_5N, C_7H_7Cl)_2PtCl_4$:
Pt	26,48	26,43	26,16	26,23 %.

Um die Anwesenheit des Krystallalkohols, sowie die Quantität desselben möglichst genau zu erforschen, wurden von der nur über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung sowohl, als auch von der bei 100° entalkoholten Elementaranalysen ausgeführt. Dieselben hatten folgende Resultate:

Verbrennung der alkoholhaltigen Substanz.

0,1560 Grm. angewandte Substanz gaben 0,2255 Grm. CO_2 = 0,0615 Grm. C = 39,04 % C und 0,0520 Grm. H_2O = 0,0057 Grm. H = 3,6 % H.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_5, NC_7H_7Cl)_2PtCl_4 + {}^1/_3 C_2H_5OH$:
C	39,04	38,79 %
H	3,60	3,4 „

Verbrennung der von Alkohol befreiten Substanz.

0,2140 Grm. angewandte Substanz gaben 0,3025 Grm. CO_2 = 0,0825 Grm. C = 38,55 % C und 0,0710 Grm. H_2O = 0,0078 Grm. H = 3,64 % H.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_5N, C_7H_7Cl)_2PtCl_4$:
C	38,55	38,52 %
H	3,64	3,35 „

Durch diese Versuche ist also erwiesen, dass diese Doppelsalze, die aus alkoholischen Lösungen dargestellt werden, Krystallalkohol enthalten können. Es ist ferner höchst wahrscheinlich, dass auf 3 Mol. Pyridinbenzylchlorid-Platinchlorid ein Mol. Alkohol kommt. Die Constitution der Verbindung als solche scheint durch die Anwesenheit des Alkohols nicht beeinflusst zu sein. Beide Platinchloriddoppelsalze, sowohl das aus wässriger wie das aus alkoholischer Lösung dargestellte, sind, unter dem Mikroskop betrachtet, feine krystallinische Nädelchen

und lösen sich fast gar nicht beim Kochen in Wasser oder Alkohol. Eine Aufklärung darüber, ob dieselben durch anhaltendes Kochen in ähnlicher Weise modificirt werden können, wie es Andersen und Oechsner de Conninck[1]) schon früher bei Platindoppelsalzen reiner aromatischer Stickstoffbasen, also nicht bei Halogen-Alkyladditionsprodukten, ausgeführt haben, musste, weil nicht direct zur Sache gehörig, einer späteren Untersuchung anheimgegeben werden.

Nachdem ich so den Charakter des Pyridinbenzylchlorid-Platinchlorids selbst fixirt hatte, ging ich dazu über, Pyridinbenzylchlorid mit feuchtem Silberoxyd in der Kälte zu behandeln. Der Versuch wird am besten so ausgeführt, dass man in eine mit Aether ausgeschüttelte und mit Aether überschichtete nicht zu concentrirte wässrige Lösung frisch bereitetes feuchtes Silberoxyd einträgt und innig mit einem Pistill mit der Flüssigkeit mischt. Das Silberoxyd wird sofort, infolge der Bildung von Chlorsilber, weiss gefärbt, doch tritt alsbald die gleiche Erscheinung, die sich schon früher beim Isochinolin und anderen Körpern beobachten liess, auf, dass nämlich das anfänglich gebildete weisse Chlorsilber sich unter Einwirkung von geringen Mengen reducirender Substanzen in eine dunkle, halbschwammige Masse verwandelt. Die Bildung von schädlichen Nebenprodukten bei der so ausgeführten Reaction scheint hier in geringerem Maasse stattzufinden, als beim Isochinolin und den Alkaloïden, wo trotz aller Vorsichtsmassregeln stets grössere Mengen eines rothen, nicht zu beseitigenden Farbstoffes auftraten. Um die Umsetzung vollständig zu machen, also den Punkt zu erreichen, wo eine kleine Portion frisch eingetragenen Silberoxydes nicht mehr weiss gefärbt wird, musste ich eine weitaus grössere Menge von Silberoxyd zusetzen, als der Theorie nach nothwendig war. Während nämlich auf 1 Grm. Pyridin-Benzylchlorid 0,60 Grm. feuchtes Silberoxyd und zu dessen Darstellung 0,81 Grm. Silbernitrat berechnet werden, brauchte ich beispielsweise zu 4 Grm. Additionsprodukt 14 Grm. Silbernitrat behufs vollständiger Umsetzung. (Berechnet 3,24). Das Ende der Reaction lässt sich ferner daran erkennen, dass

[1]) Ber. **16**, 796; Compt. rend. **96**, 437; Ber. **16**, 2682; Bull. Soc. 271—276; Ber. **19**, 104—214.

ein Tropfen des Filtrats der im Wasser gelösten Base, mit chlorfreier Salpetersäure versetzt, keinen Niederschlag mehr mit Silbernitrat giebt. Beim Filtriren des ganzen Reactionsgemisches ist so zu verfahren, dass die vom darüber befindlichen Aether getrennte wässrige Lösung der Base möglichst wenig der Luft ausgesetzt wird und die Flüssigkeit in einen gut verschliessbaren, zu $^1/_4$ seines Volums mit Aether gefüllten Kolben hineinfiltrirt wird. Sowohl der zuerst abgehobene Aether, wie der mit der wässrigen Lösung durchschüttelte hinterliessen nach dem Verdunsten nicht nennenswerthe Spuren einer weisslichen Verunreinigung. Die wässrige Lösung, die stark alkalisch reagirte und offenbar das quarternäre Pyridiniumhydroxyd enthielt, wurde zu folgenden Versuchen benutzt.

1. Um zu erfahren, ob die Kohlensäure und der Sauerstoff der Luft auf die Base intensiv einwirkten, brachte ich ein in obiger Lösung gebräuntes Curcumapapier und gebläutes Lackmuspapier in einen Kohlensäurestrom; die alkalische Reaction verschwand in kurzer Zeit, vollends trat ein plötzliches Verschwinden der braunen, resp. blauen Färbung ein, wenn man die betreffenden Curcuma- und Lackmusstreifen einem Sauerstoffstrom aussetzte. Leitet man ferner in die wässrige Lösung der Base kurze Zeit Kohlensäure, so erhält man beim Eindampfen zur Trockne einen dunkelrothen Krystallbrei, der beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren unter Freiwerden von Kohlensäure lebhaft aufbraust.

2. Versetzt man einen anderen Theil der wässrigen Lösung der Base mit Salzsäure, und dann mit wässrigem Platinchlorid, so erhält man, namentlich durch fractionirte Filtration, ein schönes, hellgelbes Platindoppelsalz, welches identisch ist mit dem aus dem Additionsprodukt in wässriger Lösung auf analoge Weise dargestellten Präparat. Sein Schmelzpunkt liegt bei 220° (uncorr.) und hat die gleiche fein krystallinische Nadelform unter dem Mikroskop; dasselbe ist krystallwasserfrei.

Die Analysen des über Chlorcalcium getrockneten Körpers führten zu folgenden Resultaten:

Platinbestimmung.

1. 0,482 Grm. angewandte Substanz gaben 0,127 Grm. Pt = 26,34 % Pt.

2. 0,0678 Grm. angewandte Substanz gaben 0,0177 Grm. Pt = 26,11 % Pt.

Verbrennung.

0,1069 Grm. Substanz gaben 0,1510 Grm. CO_2 = 0,04118 Grm. C = 38,52 % C u. 0,0350 Grm. H_2O = 0,00388 Grm. H = 3,63 % H.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_5H_5N . C_7H_7Cl)_2PtCl_4$:
Pt	26,34	26,11	26,23 %
C	38,52	—	38,41 „
H	3,63	—	3,34 „

Eine weitere für diese Körper wichtige Reaction besteht schliesslich noch darin, dass das salzsaure Salz der Base, ebenso wie das Additionsprodukt selbst, keinen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak giebt.

Verseifung des Pyridinbenzylchlorids mit ätzenden Alkalien.

Während man bei der Verseifung mit feuchtem Silberoxyd — wenn man von der Reindarstellung der freien Base absieht — eigentlich auf keine erheblichen Schwierigkeiten stösst, da die Entstehung der hindernden Nebenprodukte durch Oxydation mit geringsten Mengen überschüssigen Silberoxyds überwindbar zu sein scheint, so treten, wie auch schon v. Hofmann angegeben hat[1]), beim Behandeln mit Alkalien verschiedene, nur schwer zu beseitigende hinderliche Nebenprodukte auf. Da vor allem der Einfluss hoher Temperatur für diese Untersuchung nicht in Betracht kam, so musste wieder eine Methode ausfindig gemacht werden, kraft deren unter Zerstörung der Nebenprodukte die Basen in Form ihres Salzes, resp. Doppelsalzes als greifbare Untersuchungsobjecte behandelt und studirt werden konnten. Zunächst wurden äquivalente, jeweils für sich gelöste Mengen vom Additionsprodukt und Aetzkali in geschlossenen Kolben und verschiedenen wässrigen Concentrationen zusammengegossen und nach Ueberschichtung mit Aether anhaltend geschüttelt. Es war in allen Fällen ein negatives Resultat zu verzeichnen. Ein weiterer Versuch, bei dem eine wässrige Lösung mit der dreifach berechneten Menge Aetzkali zu dem Additionsprodukt gesetzt wurde,

[1]) Ber. 14, 1497 ff.

hatte lediglich zur Folge, dass die wässrige Lösung sich schwach roth färbte; der Aether, mit dem dieselbe ausgeschüttelt war, liess nach dem Verdunsten nichts zurück. Eine dritte Reihe von Versuchen hatte anscheinend bessere Resultate. In eine concentrirte Lösung des Additionsproduktes trug ich festes, absolut reines Aetzkali ein, und beobachtete nun, wie von den einzelnen Kalistückchen aus kleine rothe Oelkügelchen an die Oberfläche der Flüssigkeit aufstiegen, und dort sich zusammenballten, während sich gleichzeitig die ganze wässrige Lösung unter Entwicklung eines stechenden Geruchs roth zu färben anfing. Es scheint also, dass die beim Lösen von Aetzkali im Wasser entwickelte Wärme als solche, oder die Verbindung des wässrigen Kalihydrats in statu nascendi die Reaction herbeiführt. Trat eine Unterbrechung derselben ein, bevor alles Additionsprodukt verseift war, so genügten geringe Quantitäten Wasser, ein weiteres Aufsteigen von Oelkügelchen vom noch ungelösten Aetzkali aus zu veranlassen. Da die wässrige Lösung nach kurzem Stehen in Folge Zersetzung der Base sich dunkelroth zu färben anfing, nach einigen Minuten fast undurchsichtig wurde, so musste die ganze Reaction in einem fast ganz gefüllten Scheidetrichter unter möglichstem Luftabschluss vorgenommen werden. Das Oel wurde darauf ganz schnell von der alkalischen wässrigen Lösung mechanisch getrennt und in einer Lösung ätherischen Alkohols zur weiteren Behandlung aufgenommen. Schon bei diesem Verfahren ging der grössere Theil des Produktes in eine harzige, rothe Masse über, die sich im kalten Alkoholäther fast gar nicht löste, während das noch unangegriffene basische Produkt, wie ich glaube, durch Einwirkung des Alkohols eine beständige Form annimmt.

In analoger Weise wurden Versuche ausgeführt, bei denen das ganze Reactionsgemisch mit Aether überschichtet und durchschüttelt wurde; es trat hierbei die Erscheinung auf, dass ein Theil der Base allerdings in Aether ging, während der weitaus grösste Theil an der Berührungsfläche von Aether und Wasser wiederum verharzte. Die hieraus gewonnene Ausbeute von Platinchloriddoppelsalz war so unrein und gering, dass ich auf eine weitere Behandlung derselben verzichten musste. Um nun ein reines und analysirbares Platindoppel-

salz zu erhalten, modificirte ich das oben angegebene Verfahren vermittelst Alkohol zunächst dahin, dass ich anstatt Aetzkali Aetznatron zum Verseifen anwandte, um zu verhindern, dass beim Ausfällen der Base aus alkoholischer Lösung vermittelst Platinchlorid anorganisches Doppelsalz das Präparat verunreinige und liess den Aether, dessen verharzende Wirkung ich erkannt hatte, ganz weg. Die alkoholische Lösung der auf diese Weise erhaltenen Base ist relativ beständig, sie wurde mit trocknem Salzsäuregas angesäuert, mit alkoholischem Platinchlorid gefällt, das Produkt schnell filtrirt und mit Aether ausgewaschen. Dieses Platindoppelsalz ist fein krystallinisch, sein Schmelzpunkt liegt bei 199°, dasselbe enthält Krystallalkohol. Die der Reihenfolge nach bei verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen zeigten, dass der sorgfältig über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrocknete Körper beim Erhitzen auf 60° zum grössten Theil, bei 100° allen Krystallalkohol verlor.

Alkoholbestimmung.

Versuch:	Angewandte Substanz:	Verlust an Krystallalkohol:
1.	0,4546	0,0138 = 3,03 %
2.	0,1085	0,003 = 2,77 „
3.	0,1431	0,0042 = 2,94 „
4.	0,09	0,003 = 3,33 „
		Mittel 3,01 %

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_4N.C_7H_7HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2C_2H_5OH$:
Alkohol	3,01	2,98 %.

Platinbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz.

1. 0,171 Grm. angewandte Substanz gaben 0,44 Grm. Pt = 26,31 % Pt.

2. 0,1055 Grm. angewandte Substanz gaben 0,0275 Grm. Pt = 26,06 % Pt.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_5H_4N.C_7H_7HCl)_2PtCl_4$:
Pt	26,31	26,06	26,23 %.

Die Verbrennungen der alkoholhaltigen und der von Alkohol befreiten Substanz machen ebenfalls die Formel wahrscheinlich: $(C_5H_4N.C_7H_7.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2$ Mol. $C_2H_5(OH)$.

I. Die alkoholhaltige Substanz.

Verbrennung.

0,1685 Grm. gaben 0,2400 Grm. CO_2 = 0,06545 Grm. C = 38,84 % C u. 0,0540 Grm. H_2O = 0,0060 Grm. H = 3,56 % H.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_4N.C_7H_7.HCl)_2PtCl_4 + {}^1/_2C_2H_5OH$:
1. Alkohol	3,01	2,98 %
2. Kohlenstoff	38,84	38,91 „
3. Wasserstoff	3,56	3,50 „ .

II. Die von Alkohol befreite Substanz.

Verbrennung.

0,1431 Grm. gaben 0,2014 Grm. CO_2 = 0,0549 Grm. C = 38,36 % C u. 0,0432 Grm. H_2O = 0,0048 Grm. H = 3,35 % H.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_4N.C_7H_7HCl)_2PtCl_4$:
Kohlenstoff	38,36	38,52 %
Wasserstoff	3,35	3,35 „ .

Es konnte auch bei der nur über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung der Alkohol durch Jodoform-Reaction nachgewiesen werden.

Ich halte es nicht für überflüssig, hier zu bemerken, dass die ursprünglich aus wässriger Lösung gewonnene Base in keiner Weise mehr, besonders nach vorherigem Zusatz von überschüssigem Alkali zu der wässrigen Lösung, durch das Benzylchloridadditionsprodukt selbst verunreinigt war. Denn die alkoholische Lösung der Base wurde mit Aether versetzt und in dieser Form in eine Kältemischung gestellt, um noch etwa im Alkohol suspendirtes Alkalichlorid zur Ausscheidung zu bringen; die bei sehr niedriger (−6°) Temperatur filtrirte Lösung zeigte auf Zusatz eines Tropfens concentrirter Salpetersäure und alkoholischen Silbernitrats keine Fällung von Halogensilber mehr.

Ein kohlensaures Salz ist diese Base in alkoholischer Lösung nicht im Stande zu bilden, selbst wenn man Tage lang Kohlensäure in die von Kaliumchlorid befreite Lösung einleitet.

Obwohl nun der Schmelzpunkt der beiden Platindoppelsalze, sowohl des aus dem Additionsprdukt in alkoholischer Lösung, wie desjenigen, das aus dem Verseifungsprodukt mit Kali-, resp. Natronlauge durch Fällung mit

Platinchlorid gewonnen wurde, gleichzeitig bei 199° liegt, so kann ich mich doch nicht entschliessen, auf Grund des verschiedenen Alkoholgehalts die beiden Körper für identisch zu halten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Alkohol bei dem basischen Produkt ganz andere Wirkungen hat als beim Additionsprodukt, was noch dadurch bestätigt zu werden scheint, dass ja diese äusserst unbeständige Base lediglich für relativ längere Zeit in Alkohol sich halten lässt. Andererseits konnte ich nur auf Grund der verschiedenen Alkoholbestimmungen nicht auf eine Verschiedenheit der beiden Körper mit absoluter Sicherheit schliessen, und da es darauf ankam, auch zwischen der mit feuchtem Silberoxyd hergestellten Base und der mit Alkalien erhaltenen scharf begrenzte Unterschiede zu ziehen, so ging ich dazu über, das frisch gewonnene Oel der mit Alkalien gewonnenen Base möglichst schnell mit wässriger Salzsäure zu lösen. Es geht zwar nur der geringere Theil der angewandten Base als salzsaures Salz in Lösung, der grössere bleibt vielmehr in Folge des Einflusses der Luft als eine gelbbraune, harzige, bald roth werdende Masse zurück, die sich merkwürdiger Weise durch einen angenehmen, aromatischen Geruch auszeichnet.

In der klaren, wässrigen, zwar sehr verdünnten salzsauren Lösung der Base erzeugt Ammoniak einen rothen, flockigen Niederschlag; dieser ist äusserst leicht zersetzbar, so dass in Anbetracht der geringen Ausbeuten Reactionen in grossem Massstabe nicht mit ihm vorgenommen werden können. Trotzdem bin ich der festen Ueberzeugung, dass derselbe die freie Base repräsentirt. Denn versetzt man die wässrige, salzsaure Lösung nur gerade bis zur neutralen Reaction mit Ammoniak, oder vermeidet wenigstens einen grossen Ueberschuss, filtrirt, wäscht den Rückstand schnell aus, nimmt ihn in Benzol auf, durchschüttelt die Benzollösung mit concentrirter Salzsäure, so erhält man ein schönes, hellgelbes, organisches Platindoppelsalz, das, bis zu 290° erhitzt, sich nur bräunte, aber nicht schmolz.

Nach diesem Resultate ging ich sofort daran, die Base aus rein wässriger Lösung in grösseren Mengen darzustellen, um vor allen Dingen auch aus rein wässriger Lösung dargestelltes Platindoppelsalz zu erhalten. Die nach vielen miss-

lungenen Versuchen relativ günstigste Methode scheint mir folgende zu sein. In einem nicht zu grossen Scheidetrichter wird eine wässrige, mässig concentrirte Lösung des Additionsproductes mit Benzol oder Xylol überschichtet, und dann eine Stange festen Aetznatrons, die ungefähr der vierfachen, zur Reaction berechneten Menge entspricht, in den auf diese Weise vollständig gefüllten Scheidetrichter hineingestellt und dieser selbst sorgfältig geschlossen; in kurzer Zeit geht die frisch entstehende Base vollständig in Benzol, das sich röthlich färbt; nach beendigter Reaction ist die untere, wässrige Lösung schwach gelblich, manchmal sogar klar. Diese basenhaltige Benzollösung wurde alsbald aus dem ersten in einen zweiten Scheidetrichter gebracht, der bereits vorher mit concentrirter Salzsäure durchschüttelt und zu einem Viertel mit derselben gefüllt war, nunmehr sehr schnell und kräftig durchgeschüttelt, die stark salzsaure Lösung sofort in eine concentrirte Lösung von salzsaurem Platinchlorid hineinfiltrirt. Bei diesem Verfahren werden zunächst die schädlichen Nebenprodukte, wie es scheint, zerstört, auf der anderen Seite aber tritt, wenn man nicht mit der grössten Eile verfährt, unter Ausscheidung einer weissen Masse, die an der Luft zu einem rothen Harz wird, Zersetzung des salzsauren Salzes ein. Sobald es jedoch gelungen ist, dieses letztere zu vermeiden, erhält man ein schönes, reines, hellgelbes Platindoppelsalz, das, bis 290° erhitzt, nicht schmilzt, mithin wohl mit dem oben beschriebenen, beim Behandeln mit Ammoniak erhaltenen identisch ist. Dieses Platinchloriddoppelsalz unterscheidet sich auf's schärfste ferner dadurch von dem aus dem Additionsprodukt sowohl, wie von dem aus der mit Silberoxyd erzeugten Base erhaltenen, dass es mit nicht weniger als 12 Mol. Wasser krystallisiert.

Wasserbestimmung.

1. 0,2790 Grm. im Exsiccator bis zur staubigen Trockne und constantem Gewicht getrocknete Substanz verloren bei 120° 0,0625 Grm. $H_2O = 22{,}4\ \%\ H_2O$.

2. 0,2055 Grm. Substanz verloren 0,0465 Grm. $H_2O = 22{,}6\ \%\ H_2O$.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_5H_4N.C_7H_7HCl)_2PtCl_4 + 12H_2O$:
H_2O	22,4	22,6	22,4 %.

Platinbestimmung der wasserhaltigen Substanz:

	Gefunden:	Berechn.:
1. 0,2410 Grm. gaben 0,0485 Grm. Pt	= 20,1 % Pt	20,2 %.
2. 0,2370 Grm. gaben 0,0480 Grm. Pt	= 20,2 % Pt	

Platinbestimmung der wasserfreien, bei 120° getrockneten Substanz:

	Gefunden:	Berechn.:
3. 0,1630 Grm. gaben 0,0427 Grm. Pt	= 26,19 % Pt	26,23 %.

Verbrennung der entwässerten Substanz.

0,2175 Grm. gaben:

	Gefunden:	Berechn.:
CO_2 : 0,3095 Grm. = 0,0844 Grm. C	= 38,8 %	38,52 % C
H_2O : 0,0720 Grm. = 0,0080 Grm. H	= 3,6 %	3,35 % H.

Nach diesen Untersuchungen liegt wohl kein Zweifel mehr vor, dass das aus wässriger Lösung dargestellte Platindoppelsalz nicht identisch ist mit dem aus dem Additionsprodukt in analoger Weise, oder aus dem Verseifungsprodukt mit feuchtem Silberoxyd dargestellten, sondern höchstens, wie aus den Analysen hervorzugehen scheint, zu denselben im Verhältniss der Isomerie steht.

Fassen wir demnach die Resultate der experimentellen Untersuchung in Kürze zusammen, so ergiebt sich, dass beim Verseifen des Pyridinbenzylchlorids genau, wie bei den Alkaloidderivaten mit feuchtem Silberoxyd, in frischem Zustande wenigstens, eine quaternäre hydroxylirte Base entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_5H_5N \cdot C_7H_7Cl + AgOH = C_5H_5NC_7H_7OH + AgCl.$$

Diese Base wird durch Sauerstoff und Kohlensäure mit Leichtigkeit angegriffen und durch letztere in ein kohlensaures Salz übergeführt; ihr salzsaures Salz wird durch Ammoniak nicht angegriffen, giebt andrerseits, mit salzsaurem Platinchlorid versetzt, ein krystallwasserfreies Doppelsalz (Schmelzp. 220°), das mit dem aus dem Additionsprodukt aus wässriger Lösung identisch ist.

Was die Verseifung mit Kali- oder Natronlauge betrifft, so kommt es wesentlich auf das Mittel, in dem die Base frisch gelöst wird, an. Schon das reine Additionsprodukt giebt in alkoholischer Lösung ein anderes Platindoppelsalz (Schmelzp. 199°) als in wässriger. Es krystallisirt mit $^1/_3$ Mol. Alkohol. Die freie Base, in alkoholischer Lösung gefällt, giebt ein

Platindoppelsalz, zwar ebenfalls vom Schmelzp. 199°, das aber trotzdem nicht identisch zu sein scheint mit dem aus dem Additionsprodukt dargestellten; denn erstens krystallisirt es mit $^1/_2$ Mol. Alkohol, zweitens wird das entsprechende salzsaure Salz durch Ammoniak unter Freiwerden der Base zerlegt.

In wässriger Lösung vollends erhält man aus der Base ein Doppelsalz, welches mit 12 Mol. Wasser krystallisirt und deren salzsaures Salz, ebenfalls durch Ammoniak zerlegbar, äusserst unbeständig und mit dem entsprechenden Additionsprodukt nicht identisch ist.

Ein kohlensaures Salz vermag diese Base nicht zu bilden.

Es schliesst sich demnach das freie Pyridin in seinem Verhalten aufs Engste den Alkaloïden und dem Isochinolin an.

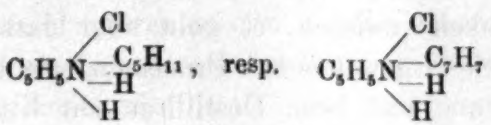
Nur in einem einzigen Punkt erscheint eine äusserliche Abweichung vorhanden zu sein, nämlich der Lösungsfähigkeit der freien, mit Aetzalkalien dargestellten Basen in Aether. Jedoch ist anzunehmen, dass hieran nicht die Constitution der freien Base als solche, sondern nur die grössere Zersetzlichkeit derselben schuld ist, die im Vergleich mit dem Isochinolin und den Alkaloïden im umgekehrten Verhältniss zum Molekulargewicht steht. Bei Anwendung von Benzol, Xylol oder Toluol geht der Lösungsprocess genau so vor sich, wie es sich früher bei besagten Stickstoffbasen herausgestellt hatte.

Welche theoretischen Schlüsse lassen sich nun aus diesen experimentellen Untersuchungen ziehen?

Während für den Process der Verseifung mit feuchtem Silberoxyd weitere Erklärungen überflüssig erscheinen, ist die Wirkung, welche die Aetzalkalien ausüben, noch nicht mit Sicherheit erklärt, vielmehr scheint nur eines festzustehen, dass keine sauerstoffhaltigen Ammoniumbasen entstehen.

Hofmann nahm für das durch Destillation im Wasserstoffstrom gewonnene Verseifungsprodukt des Pyridinamyljodids die Formel: $C_5H_5N\langle^{C_5H_{11}}_{H}$ an; ob dieselbe auch für die in der Kälte gewonnene Base zutrifft, in diesem Falle für $C_5H_5N\langle^{C_7H_7}_{H}$, lässt sich naturgemäss durch rein analytische Bestimmung nicht feststellen. Es müsste aber dann nach den

vorausgegangenen Auseinandersetzungen der Stickstoff siebenwerthig werden, sobald Salzbildung eintritt, also z. B. das salzsaure Salz die Formel:



resp.

haben, denn

resp.

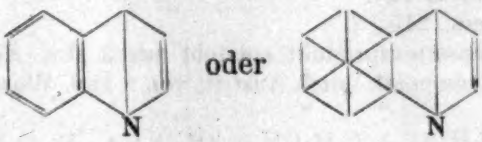
kann es nicht sein, da dieser Körper mit dem entsprechenden Additionsprodukt identisch wäre, was den angegebenen experimentellen Untersuchungen widerspricht.

Claus stellt nun für die Wirkung der Aetzalkalien auf die additionellen Abkömmlinge von Alkaloïden die Hypothese auf, dass unter Abspaltung von Halogenwasserstoff eine tertiäre, im Kern alkylirte Base entsteht, und demnach bei den entsprechenden Salzen Wasserstoff und Säurerest am Stickstoff stehen.

Es muss nun meiner Ansicht nach, wenn man diese Annahme, gemäss den experimentellen Untersuchungen, auf das Pyridin überträgt, unbedingt eine Aenderung der Kernbindungen eintreten, denn sonst erhielte man ja z. B. aus Pyridinmethyljodid und Kalilauge eines der isomeren Picoline, und ebenso aus anderen Halogen-Alkyl-Verbindungen die entsprechenden homologen Pyridine, also sehr beständige Verbindungen, dies ist aber keineswegs der Fall.

Damit aber komme ich auf die Constitution des Pyridins selbst. Positive Schlüsse lassen sich aus diesen Untersuchungen zunächst nur soweit ziehen, dass das Stickstoffatom des freien Pyridins in ganz ähnlicher Weise functionirt, wie bei den Alkaloïden und dem Isochinolin, dass es aber durchaus nicht so functionirt, wie beim gewöhnlichen Chinolin, dass mithin auch der in dem Chinolin enthaltene sogenannte Pyridinkern andere innere Bindungen aufweisen muss, als das freie Pyridin.

Für das gewöhnliche Chinolin ist nun die Formel



oder

angenommen worden und bis auf die Bindungen im Benzolkern, die zunächst direct mit der Constitution der Pyridinseite nichts zu thun haben, allgemein anerkannt und mit einiger Wahrscheinlichkeit erwiesen, es geht aber daraus noch nicht hervor, dass bei so gewaltsamen Processen, wie beim Oxydiren dieser Verbindung und beim Destilliren mit Kalk, sich nicht eine vollständige Aenderung der inneren Bindungen vollzieht.

Für das Isochinolin ist eine centrale Bindung des Stickstoffs ausgeschlossen, mag man der Kekulé'schen oder Claus'schen Hypothese von den Bindungen im Benzolkern den Vorzug geben. Da man nun trotzdem die gleichen Pyridine aus beiden erhält — Hoogewerf und Van-Dorp[1]) haben unter geeigneten Umständen neben anderen Körpern aus dem Isochinolin Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure 3,4) erhalten — so scheint damit die Nothwendigkeit eines Wechsels innerer Bindungsverhältnisse in einem Falle gegeben. Ob die Aenderung der inneren Bindungen nun auch damit im Zusammenhang stehen kann, dass im Chinolin die dem Stickstoff benachbarte Stellung besetzt ist, im Isochinolin aber nicht, muss eine spätere analoge Behandlung von Additionsprodukten des α-Picolins ergeben; bis dahin kann ich also lediglich zu dem Schlusse kommen, dass ein Pyridin von der Formel Dewar's

in freiem Zustand und zugleich rein nicht bekannt ist, dass es jedoch möglich sein kann, wenn die Studien über das Chinolin und Isochinolin weiter geführt sind, ein solches Pyridin herzustellen, und es braucht nicht ausgeschlossen zu sein, dass es überhaupt mehrere isomere Pyridine giebt.

Bei der Beurtheilung, welche unter den übrigen Pyridinformeln die meiste Wahrscheinlichkeit hat, müssen zunächst die Untersuchungen von Hantzsch[2]), d. h. die Synthese aus

[1]) Rec. chim. 4, 285.

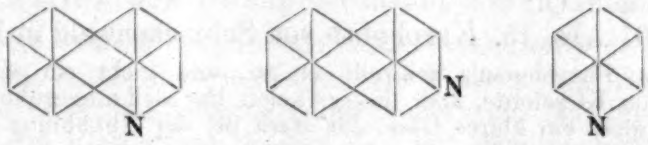
[2]) Ann. Chem. 215, 7.

„Das Condensationsprodukt entsteht aus 2 Mol. Acetessigäther und 1 Mol. Aldehyd-Ammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser, entsprechend der Gleichung:

$$2C_6H_{10}O_3 + C_2H_7ON = 3H_2O + C_{14}H_{21}O_4N.$$"

Hydrocollidindicarbonsäureester und Aldehydammoniak, in Betracht gezogen werden, indem dieselben — falls die Besetzung der benachbarten Stellung zum Stickstoff keinen Einfluss auf die Function des letzteren ausübt — für eines der möglichen Pyridine eine innere centrale Bindung am Stickstoffatom zur Nothwendigkeit machen.

Sollte es sich auf der anderen Seite herausstellen, dass die Besetzung der benachbarten Stellung einen solchen Einfluss hat, und würde mit Sicherheit nachgewiesen, dass es nur ein Pyridin giebt, so müsste vor allem ein solches in Betracht kommen, in dem drei centrale Bindungen vorhanden sind, und es könnten, entsprechend der Constitution der Willgerodt'schen[1]) Naphtalin-Formel, folgende Formeln für das Chinolin, Isochinolin und Pyridin aufgestellt werden:



Das Gesammtresultat der theoretischen Betrachtungen, soweit es die bisherigen experimentellen Untersuchungen gestatten, besteht darin, dass ein Pyridin von der Formel Dewar's wohl existiren kann, bis jetzt aber frei und eventuell ohne von einem isomeren Pyridin, verunreinigt zu sein, nicht existirt, dass das freie Pyridin mit dem wir es bis jetzt zu thun hatten, noch erst durch weitere Versuche in Beziehung auf seine innere Constitution aufgeklärt werden muss, und dass zu diesem Zwecke zunächst die Additionsprodukte von alphaständigen substituirten homologen Pyridinen verseift werden müssen, eine Arbeit, die ich unverzüglich in Angriff zu nehmen gedenke.

[1]) Chem.-Zeitung 7, No. 60, S. 953 ff.; Diss. von L. Spruck, Freib. 1882.

See a leaf following page 368

Ueber das Verhalten der Kieselsäure und ihrer Verbindungen im Phosphorsalzglase;

von

J. Hirschwald.

Das schmelzende Phosphorsalz wird allgemein als ein zuverlässiges Mittel zur Erkennung kieselsaurer Verbindungen betrachtet. In seinem Buche über die Anwendung des Löthrohrs[1]) sagt Berzelius S. 131:

„Silicate werden vom Phosphorsalz so zersetzt, dass die Kieselerde abgeschieden wird und die Basen mit der freien Säure im Phosphorsalze vereinigt werden."

Eine generelle Bedeutung, wie sie seither dieser Reaction zugeschrieben wird, hat Berzelius für dieselbe aber nicht wohl in Anspruch nehmen wollen, denn er selbst führt in dem Schlusscapitel des gedachten Buches eine Reihe von Silikaten auf, die im Phosphorsalze ohne Rückstand löslich sind. So heisst es a. a. O.:

S. 207 Abs. 15, Karpholith von Schlackenwald in Böhmen:

„Vom Phosphorsalz schwellt er an, und giebt ein eisähnliches „Skelett von Kieselerde, aber dieses Skelett löst sich ungewöhnlich leicht „auf, und giebt ein klares Glas, das stark bei der Abkühlung opalisirt."

S. 209, Staurolith vom St. Gotthardt:

„Vom Phosphorsalz wird er sehr schwer aufgelöst, wenn man ihn „nicht in Pulver anwendet. Dann hinterlässt er wenig, oder nichts „Scheinbares von Kieselerde ungelöst."

S. 217 und 218, Beryll:

„Vom Phosphorsalz wird er langsam, ohne ein Kieselskelett zurück-„zulassen, aufgelöst."

S. 243 und 244, Byssolith von Bourg d'Oisons:

„Phosphorsalz löst ihn schwer; die Krystallnadeln, die zuerst hinein-„gebracht werden, werden ganz aufgelöst, die anderen bleiben ungelöst „liegen."

S. 265 und 266, Gehlenit von Monzoni:

„Vom Phosphorsalz wird er nach und nach durchsichtig an den „Kanten ohne aufzuschwellen, nachher wird er ohne etwas zurückzulassen „aufgelöst."

S. 276 und 277, Lapis Lazuli in reiner Abänderung:

„Vom Phosphorsalze wird er unter fortgesetztem Brausen und mit „derselben Feuerscheinung (starkes Leuchten) vollkommen zu einem „farblosen Glase gelöst ohne ein Kieselskelett zurückzulassen."

S. 290, Glimmer von Nordamerika:

„Vom Phosphorsalz wird er zuerst ganz aufgelöst, wenn nicht zu „viel hinzugesetzt wird. Nachher wird er langsam mit Hinterlassung „eines geringen Kieselskelettes zerlegt."

---

[1]) Jac. Berzelius, Von der Anwendung des Löthrohrs in der Chemie u. Mineralogie; übers. von Heinr. Rose, 1821.

Aehnliches wird S. 289 vom Glimmer von Broddbo und Finbo angegeben.

Das Verhalten der vorgenannten Silikate, welche zum Theil sehr kieselreiche Verbindungen darstellen, steht in auffälligem Widerspruch mit der Annahme, dass die Kieselsäure im Phosphorsalzglase nahezu unlöslich sei und deshalb bei der Zersetzung der Silikate abgeschieden werde.

Es erschien demnach wünschenswerth, die fraglichen Verhältnisse nochmals eingehender zu untersuchen und dabei festzustellen, in wie weit das Phosphorsalz als ein zuverlässiges Reagens für kieselsaure Verbindungen betrachtet werden darf. Da mancherlei irrthümliche Angaben über das einschlägige Verhalten der Silikate auf Veränderungen zurückzuführen sind, welche das Natriumammoniumphosphat an und für sich bei andauerndem Schmelzen erleidet, so mögen diese Veränderungen hier zunächst beschrieben werden.

1. Verhalten des Phosphorsalzes beim Schmelzen.

Erhitzt man Phosphorsalz zum Schmelzen, so entsteht bekanntlich unter Entwickelung von Wasser und Ammoniak ein klares Glas von hexametaphosphorsaurem Natrium. Wird die Perle am Platindraht längere Zeit mit dem heissesten Theil einer scharfen Gebläseflamme behandelt, so erscheint die Schmelze auch in der Hitze nicht mehr ganz klar; vielmehr rotiren in der Perle kleine, leuchtende Punkte, und nach dem Erkalten ist die Masse opalartig trübe. Setzt man das Erhitzen noch weiter fort, so wird die erkaltete Schmelze milchig weiss und stark krystallinisch, wobei die Oberfläche rauh erscheint.

Während des längeren Schmelzens erleidet die Perle, vorzugsweise durch Verflüchtigung von Phosphorsäure, einen erheblichen Gewichtsverlust, der nach einer ausgeführten Wägung 45% betrug.

Betrachtet man das opalartige Glas unter dem Mikroskop bei etwa 400facher Vergrösserung, so erkennt man in der klaren Grundmasse zahlreiche, überaus scharf gebildete Krystalle von untenstehender Form. Es sind stumpfe hexagonale Pyramiden, Fig. 1, deren Flächen eine zierliche Streifung, parallel den Polkanten, zeigen. An einzelnen Individuen sind die Flächen nach der Mitte vertieft und dann entstehen regelmässig sechsstrahlige Sterne, Fig. 2. Die meisten Krystalle liegen mit der Hauptaxe nahezu senkrecht zur Oberfläche der flachen Perle und zeigen in dieser Richtung keine Wirkung auf polarisirtes Licht. Mitunter finden sich aber auch Krystalle in anderer Lage, Fig. 3, und dann erscheinen sie in polarisirtem Licht stets lebhaft gefärbt.

Demnach sind die Krystalle optisch einaxig und in Rücksicht auf ihre Flächenumgrenzung als hexagonal zu betrachten.

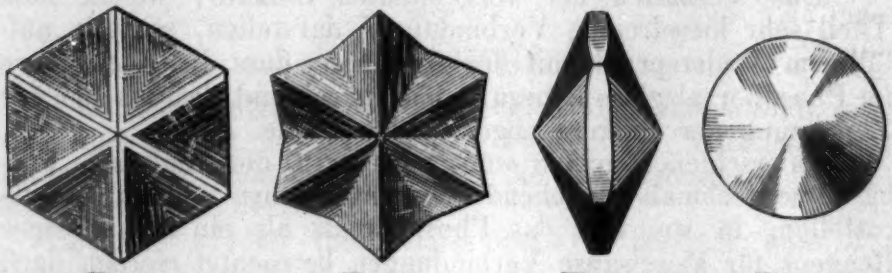


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Bei den anfänglichen Ausscheidungen zeigen die Pyramiden meist völlig gerundete Flächen, Fig. 4. War die Erhitzung so weit getrieben worden, dass die Perle nach dem Erkalten milchweiss wird, dann erscheint die rauhe Oberfläche unter dem Mikroskop völlig mit zierlichen hexagonalen Krystallspitzen der beschriebenen Art bedeckt. Was die chemische Natur dieser Krystalle betrifft, so wird darüber nur eine eingehende analytische Untersuchung Aufschluss geben können. Es mag jedoch erwähnt werden, dass in einer solchen krystallinisch gewordenen Perle Pyrophosphorsäure in erheblicher Menge nachweisbar ist, und dass man andererseits völlig identische Krystalle sofort nach dem Einschmelzen erhält, wenn man der Phosphorsalzperle eine grössere Menge (etwa das Dreifache) an pyrophosphorsaurem Natrium zusetzt. Die beschriebenen Krystalle mögen daher bis auf weiteres als „Pyrophosphatkrystalle bezeichnet werden.[1])

Die hier erörterten Verhältnisse haben insofern für die vorliegende Frage ein Interesse, als das „Opalisiren" der Perle, welches für viele schwer lösliche Silikate als charakteristisch angeführt wird, in den meisten Fällen seinen Grund in den Veränderungen hat, welche das Phosphorsalz an und für sich bei andauerndem Schmelzen erleidet.

2. Die Löslichkeit der Kieselsäure im Phosphorsalzglase.[2])

Setzt man zu einer grösseren Phosphorsalzperle eine geringe Menge von fein geriebenem Bergkrystall und erhitzt

[1]) Es sind dieses offenbar dieselben Krystalle, welche schon G. Wunder (dies. Journ. [2] 1, 460) beobachtet hat. Wunder beschreibt die Krystalle als sechsseitige, oft gerundete, optisch einaxige Tafeln, welche sowohl nach längerem Erhitzen des Phosphorsalzes an sich, als auch auf Zusatz eines Natronsalzes mit flüchtiger Säure, entstehen.

[2]) An Stelle des Phosphorsalzes verwendet man für derartige Versuche zweckmässiger das hexametaphosphorsaure Natrium direct, da auf diese Weise das Anschmelzen grösserer Perlen ohne Zeitverlust zu bewerkstelligen ist.

längere Zeit mittelst eines Löthrohrgebläses, so dass die Perle stets hell rothglühend und stark leuchtend erscheint, so überzeugt man sich, das die zugesetzte Kieselsäure allmählich vollständig gelöst wird. Steigert man den Zusatz von Kieselsäure bis zur vollständigen Sättigung, so erkennt man mittelst des Mikroskops, dass sich beim Erkalten zunächst spindelförmige, durchsichtige Kryställchen ausscheiden, die aber von der sogleich folgenden Bildung von „Pyrophosphatkrystallen" verdeckt werden, wobei die Perle trübe wird. Ersetzt man die verdampfte Phosphorsäure durch Hinzufügung einer genügenden Menge glasiger Phosphorsäure, so erscheint die Perle nach dem Erkalten wiederum klar.

Um einen Anhalt für die Menge der auflösbaren Kieselsäure zu erhalten, wurde feingeriebener Bergkrystall (vom Gotthard) in einer 8 Mm. grossen Perle von Natriumhexametaphosphat bis zur völligen Sättigung, unter Gewichtsbestimmung, gelöst. Die Perle, exclusive Platindraht, wog 98 Mgr., die darin bis zum Trübewerden der Perle aufgelöste Menge Bergkrystall, bestimmt aus der Gewichtsdifferenz einer vorher abgewogenen Quantität, 2,5 Mgr.

Es hatte also das Natriumhexametaphosphat 2,55 % seines ursprünglichen Gewichts an reiner Kieselerde aufgenommen. Wenngleich dieses Resultat, wegen des von der Schnelligkeit des Einschmelzens abhängigen Verlustes an Phosphorsäure, keinen Anspruch auf Genauigkeit machen kann, so lässt es doch immerhin erkennen, dass die Löslichkeit der reinen Kieselsäure im Phosphorsalzgase nicht unerheblich ist. Die Grenze der Löslichkeit ist annähernd erreicht, sobald die „Pyrophosphatkrystalle" in grösserer Menge auftreten.

Auch von E. Laufer ist bereits in einem Aufsatz: Ueber das Verhalten von Quarz etc. zu Phosphorsalz, darauf hingewiesen worden, dass die bisherige Annahme von der Unlöslichkeit der Kieselsäure im Phosphorsalzgase nicht zutreffend sei.[1])

Für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge, welche dieser Auflösung zu Grunde liegen, dürfte eine Beobachtung von P. Hautefeuille und J. Margottet von Interesse sein, wonach durch Zusammenschmelzen von Metaphosphorsäure und Kieselsäure (letztere durch Zersetzung von Fluorsilicum mittelst Wasser dargestellt), Kieselphosphorsäure von der Zu-

[1]) Ber. 11, 935. Der Verfasser hatte eine analytische Methode empfohlen, durch Anwendung der Phosphorsalzschmelze den Quarz in sedimentären Gesteinen, sowie in Bodenarten, aus dem Gemenge mit anderen Silikaten zu isoliren, überzeugte sich aber durch später ausgeführte Untersuchungen, dass auch der Quarz in der Glühhitze durch Phosphorsalz erheblich angegriffen wird, und dass deshalb die gedachte Methode aufzugeben sei.

sammensetzung $SiO_2 . P_2O_5$ entsteht, welche Verbindung in farblosen, glänzenden Oktaëdern vom Spec.-Gew. 3,14 erhalten wurde.[1])

Auch eine Beobachtung von W. Skey[2]) mag hier erwähnt werden, nach welcher die aus einer Schmelze von Quarz, Natriumphosphat und Soda mittelst Säuren abgeschiedene Kieselsäure stets nachweisbare Mengen von Phosphorsäure enthält.

3. Das Verhalten der Silikate im Phosphorsalzglase.

Nach der bisherigen Annahme werden kieselsaure Verbindungen im Phosphorsalzglase unter Abscheidung eines „Kieselskeletts" zersetzt. Verwendet man für die Untersuchung das Silikat in Form eines kleinen Splitters, so soll nach Auflösung der basischen Bestandtheile die Kieselsäure als eine durchsichtige, schwammige Masse, und zwar in der Form des angewandten Stückes, zurückbleiben. Ein directer Nachweis, dass dieser Rest in der That Kieselerde sei, ist niemals geführt worden.

Beobachtet man die Zersetzung eines Silikates, z. B. des Adular, im schmelzenden Phosphorsalz, so erkennt man mittelst des Mikroskops folgende Veränderungen[3]):

Bei genügender Hitze wird der Splitter an den Kanten schnell dünner und da sich auch die Oberfläche durch Ablösung glättet, so erscheint die Probe alsbald durchsichtiger. Im weiteren Verlauf des Prozesses bemerkt man, dass die Lösung an einzelnen Stellen ungleichmässig von Statten geht; namentlich scheinen Sprünge, sowie mikroskopische Höhlungen und Einschlüsse, das löcherige Ausnagen der Probe zu begünstigen. War der Splitter nicht zu gross, so wird er schliesslich völlig aufgelöst. Bei dem ganzen Process, und das ist für die vorliegende Frage bemerkenswerth, erleidet das substanzielle Aussehen des Splitters nicht die geringste Veränderung. Die Probe erscheint, nachdem die Oberfläche glatt abgelöst ist, in der Masse durchaus homogen und glasartig klar, und sie bleibt es, bis der letzte Rest gelöst ist, resp. bis der Ueberschuss eine weitere Auflösung nicht mehr erfährt.

Diesen, in Folge der Ablösung dünn und durchsichtig, meist löcherig gewordenen Rest hat man bisher als „Kieselskelett" bezeichnet.

---

[1]) Compt. rend. **96**, 1052. (Ref. i. d. Ber. 1883).

[2]) Chem. News **16**, 187.

[3]) Ich bediene mich zu derartigen Untersuchungen eines horizontalen Mikroskops mit 400facher Vergrösserung und weitem Fokalabstande. Das Instrument ist auf einer grösseren Holzplatte befestigt, auf welcher sich ferner ein Stativ mit Schlittenführung zur Aufnahme einer Pincette, resp. des Platindrahtes und ein zweites verschiebbares Stativ mit kleinem Gasgebläse befindet.

Verwendet man den Adular in Form eines feinen Pulvers, so verringert sich die Menge desselben beim Einschmelzen zusehends, und war mehr von der Probe vorhanden als die Perle zu lösen vermochte, so sieht man den Rest der nunmehr sehr dünn und durchsichtig gewordenen Partikel sich in der noch weichen, vom Rande aus erstarrenden Perle nach der Mitte zusammenziehen und so ein Agglomerat bilden, welches zu der Bezeichnung „Kieselflocke“ Veranlassung gegeben hat.

Gewisse Silikate (z. B. Talk) blättern sich beim Einschmelzen sofort auf, und es zertheilt sich die Probe in zahlreiche Flitter. die ohne wahrnehmbare substanzielle Veränderung allmählich vollständig gelöst werden.

Andere kieselsaure Verbindungen schmelzen unter starker Gasentwicklung ein und haben so zu der Meinung veranlasst, dass die Probe in sich anschwelle. Bei Anwendung des Mikroskops erkennt man aber, dass die Gasentwicklung lediglich an der Oberfläche stattfindet, während die Probe selbst glasartig durchsichtig bleibt.

Alle diese Erscheinungen sprechen nicht für eine so durchgreifende Zersetzung der Silikate im Phosphorsalzglase, wie sie nach Berzelius allgemein angenommen wird.

Vielmehr lassen anderweitige, neuere Beobachtungen, durch welche die Existenz von kieselphosphorsauren Verbindungen nachgewiesen ist, vermuthen, dass auch hier derartige Doppelverbindungen entstehen.[1])

Mag aber auch der chemische Process sich bei den mannigfachen Verbindungsverhältnissen der Silikate verschieden gestalten; jedenfalls überzeugt man sich, dass alle kieselsauren Verbindungen, in mehr oder minder bedeutender Menge, ohne jeden Rückstand im Phosphorsalzglase löslich sind, wenn die Probe in Form eines feinen Pulvers verwendet wird. Letzteres ist deshalb von massgebendem Einfluss auf den Verlauf des Processes, weil anderenfalls, bei der verzögerten Auflösung, ein erheblicher Theil der Phosphorsäure verdampft, ohne an der Zersetzung Theil zu nehmen.

Ueber das Verhalten der verschiedenen Silikatgruppen im Phosphorsalzglase mag die nachfolgende Zusammenstellung eine Uebersicht gewähren.

Die mehrfach wiederholten Bestimmungen sind mit Zuhülfenahme des Mikroskops ausgeführt worden, da man hierdurch eine zutreffendere Schätzung der aufgenommenen Silikat-

[1]) Ad. Carnot u. Richard beobachteten in der beim Entphosphoren des Eisens entstandenen Schlacke kleine, durchsichtige, blaue Krystalle, welche dem rhombischen System angehörten und stark doppelbrechend waren. Die Analyse führte auf die Formel: $Ca_3P_2O_8 + Ca_2SiO_4$, wobei allerdings ein Gehalt von 2,76 % Al_2O_3 und 1,80 % FeO nicht berücksichtigt ist. Compt. rend. 97, 316. (Ref. Ber. 1883).

menge erlangt und anderseits den Verlauf des Processes sicherer zu beurtheilen vermag, als mit blossem Auge.

I. In Form eines feinen Pulvers langsam zu klarem Glase löslich.

a) Die wasserfreien Alkali-Thonerde-Silikate:
z. B. Petalit: $Li_6(Al_2)_4Si_{30}O_{75}$; Orthoklas: $K_2(Al_2)Si_6O_{16}$;
Albit: $Na_2(Al_2)Si_6O_{16}$; Leucit: $K_2(Al_2)Si_4O_{12}$;
Nephelin: $(Na, K)_3(Al_2)Si_2O_8$.

b) Die thonerdefreien, resp. thonerdearmen, wasserfreien Kalk-Magnesia-Silikate:
z. B. Olivin: $(Mg, Fe)_2SiO_4$; Kieselmangan $(Mn, Ca, Fe)SiO_3$;
Hornblende und Augit: $m(Ca, Mg, Fe)SiO_3 + nAl_2O_3$.

c) Reines Thonerde-Silikat und Zirkonsilikat:
z. B. Andalusit: $(Al_2)SiO_5$; Zirkon: $ZrSiO_4$.

II. In Form eines feinen Pulvers leicht zu klarem Glase löslich.

a) Die wasserfreien Kalk-Thonerde-Silikate, einschliesslich der analog constituirten Verbindungen, in denen die Thonerde durch Eisen-, Mangan- oder Chromoxyd, der Kalk durch Magnesia, Eisen- oder Manganoxydul vertreten ist:
z. B. Anorthit: $Ca(Al_2)Si_2O_8$; Kalkthongranat: $Ca_3(Al_2)Si_3O_{12}$;
Kalkeisengranat: $Ca_3(Fe_2)Si_3O_{12}$;
Eisenthongranat: $Fe_3(Al_2)Si_3O_{12}$;
Chromgranat: $Ca_3(Cr_2)Si_3O_{12}$.

b) Wasserfreies Kalk-Silikat, Kalk-Silikat-Titanat und Thonerde-Beryll-Silikat:
z. B. Wollastonit: $CaSiO_3$; Titanit: $CaSiTiO_5$;
Beryll: $Be_3(Al_2)Si_6O_{18}$.

c) Wasserfreie Silikate mit grösserem Fluorgehalt:
z. B. Chondrodit: $Mg_5Si_2(O,F_2)_9$; Topas $(Al_2)_6Si_6O_{25}F_{10}$.

d) Silikate mit chemisch gebundenem Wasser:
z. B. Axinit: $H_2(Ca, Fe, Mn, Mg)_6(Al_2B_2)_3Si_8O_{32}$; Turmalin: $(H_2, K_3, Na_2, Li_2, Mg, Fe, Mn, Ca)_3(Al_2, B_2)_3Si_4O_{20}$; Euklas: $H_2Be_2(Al_2)Si_2O_{10}$; Epidot: $H_2Ca_4(Al_2Fe_2)_3Si_6O_{26}$; Zoisit: $H_2Ca_4(Al_2)_3Si_6O_{26}$; Staurolith: $H_2(Fe, Mg)_3(Al_2)_8Si_4O_{34}$; Gehlenit: $H_2(Ca,Mg)_3(Al_2Fe_2)Si_2O_{11}$; Liëvrit: $H_2(Fe,Ca)_6(Fe_2)Si_4O_{18}$; Chlorit: $H_8(Fe,Mg)_4(Al_2)Si_2O_{14}$; Kaliglimmer: $H_4K_2(Al_2)_3Si_6O_{24}$;
Magnesiaglimmer: $mH_3K_3(Al_2)_3Si_6O_{24} + nMg_{12}Si_6O_{24}$;
Vesuvian: $H_{14}(Ca, Mg)_{40}(Al_2Fe_2)_{10}Si_{35}O_{147}$.

III. Selbst als gröberes Pulver sehr leicht und in bedeutender Menge zu klarem Glase löslich.

a) Zeolithe:

z. B. Natrolith: $Na_2(Al_2)Si_3O_{10}+2\,aq.$;
Chabasit: $H_2.Ca(Al_2)Si_5O_{15}+6\,aq.$;
Skolezit: $Ca(Al_2)Si_3O_{10}+3\,aq.$; Analcim: $Na_2(Al_2)Si_4O_{12}+2aq.$;
Apophyllit: $4(H_2CaSi_2O_6+aq.)+KF$;
Desmin: $Ca(Al_2)Si_6O_{16}+6\,aq.$;
Stilbit: $Ca(Al_2)Si_6O_{16}+5\,aq.$; Prehnit: $Ca_2(Al_2)Si_3O_{11}+aq.$

b) Silikate, welche Chlor oder Schwefelsäure enthalten:

z. B. Eudialyt: $6(Na_2(Ca_2Fe_2)(Si, Zr)_6O_{15})+NaCl$;
Sodalith: $3(Na_2(Al_2)Si_2O_8)+2NaCl$;
Hauyn: $2((Na_2, Ca)(Al_2)Si_2O_8)+(Na_2.Ca)SO_4$;
Nosean: $3(Na_2(Al_2)Si_2O_8)+Na_2SO_4$.

Uebrigens zeigen manche Species in ihren verschiedenen Vorkommnissen nicht genau gleiche Löslichkeit, was wohl auf den Einfluss gewisser Nebenbestandtheile zurückzuführen sein dürfte. Während z. B. der thonerdefreie Serpentin vom Fichtelgebirge nur langsam löslich ist, erweist sich die gelbgrüne, thonerdehaltige Abänderung von Snarum leicht löslich. Auch die Augite und Hornblenden lassen, je nach der Grösse des Thon- und Eisengehaltes, ein abweichendes Verhalten erkennen.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient es, dass bei gleicher qualitativer Zusammensetzung die kieselreicheren Verbindungen durchgehends leichter zersetzbar sind, als die kieselärmeren. Es gilt dieses für die wasserfreien Silikate sowohl, wie für die Zeolithe.

Schlussbemerkung.

Wie sich aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt, können untergeordnete Beimengungen von Kieselsäure mittelst des Phosphorsalzes nicht bestimmt werden, da die Kieselsäure in immerhin beträchtlicher Menge im Phosphorsalzglase löslich ist.

Dagegen werden kieselsaure Verbindungen in vielen Fällen auf die fragliche Art zu erkennen sein: 1. an der charakteristischen, löcherigen Ausnagung der in Splitterform angewandten Probe, und 2. an der verhältnissmässigen Schwerlöslichkeit im Vergleich zu den meisten anderen Verbindungen.

Eine massgebende analytische Bedeutung darf aber diesem Verhalten nicht zugeschrieben werden, da eine Anzahl von Silikaten, selbst in Form gröberer Splitter, sich im Phosphorsalzglase mit überraschender Leichtigkeit auflöst (siehe Zeolithe) und andererseits manche kieselfreie Minerale, wie z. B. Wavellit, Monazit, Apatit, Diaspor, Chrysoberyll, Spinell, Aeschynit, Ytterspath etc., ein den Silikaten ähnliches Verhalten im Phosphorsalzglase zeigen.

Berlin, Mineralog. Instit. d. Techn. Hochschule.

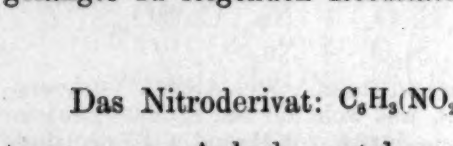
Ueber Nitro- und Chlorderivate des β-Methyl-δ-oxychinazolins;

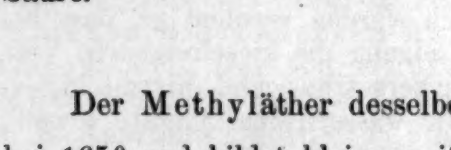
von

H. Dehoff.

(Vorläufige Mittheilung.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Weddige untersuchte ich die Einwirkung von Salpetersäure und von Phosphorpentachlorid auf das Anhydro-acetyl-o-amidobenzamid und gelangte zu folgenden Resultaten.

Das Nitroderivat:  entsteht durch Eintragen von Anhydroacetyl-o-amidobenzamid in concentrirte rothe rauchende Salpetersäure. Dasselbe scheidet sich aus Alkohol als mikrokrystallinisches, gelbes Pulver ab; es ist eine Säure.

Der Methyläther desselben  schmilzt bei 165° und bildet kleine, spitze, fast weisse Nadeln.

Durch Erhitzen des Anhydrids mit Phosphorpentachlorid auf 170°, wird ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_4Cl_4N_2$ erhalten. Aus verdünnter, weingeistiger Lösung krystallisirt er in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, die bei 124°—125° schmelzen. Mit Aetzkali entsteht daraus die Verbindung: $C_9H_5Cl_3N_2O$, ein in gelblichen Prismen krystallisirendes Produkt vom Schmelzp. 206°—207°.

Der Aethyläther des letzteren: $C_{11}H_9N_2Cl_3O$, schmilzt bei 75° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten, glänzend weissen Nadeln.

In kurzer Zeit gedenke ich ausführlichere Mittheilungen über diese Körper und ihre Constitution zu veröffentlichen.

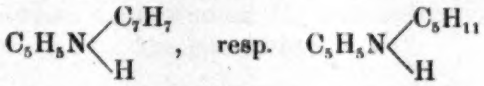
Leipzig, März 1890, Laboratorium von A. Weddige.

Zur Kenntniss des Pyridins;

von

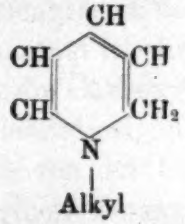
Alb. Edinger.

In der letzten Nummer (7) dieses Journals ist bei der Angabe der für das Verseifungsprodukt des Pyridinbenzylchlorids, resp. Amyljodids mit Aetzalkalien denkbaren Formeln durch ein Versehen eine solche von der Constitution:

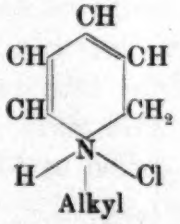


als von Hofmann aufgestellt angegeben worden.

Diese Formel würde für die in der Kälte dargestellte Base allerdings nicht möglich sein, da, wie angegeben, entweder ihr salzsaures Salz identisch mit dem Additionsprodukt wäre oder siebenwerthigen Stickstoff aufzuweisen hätte. Wohl aber würde die Hofmann'sche Formel auch für die in der Kälte dargestellte Base zulässig sein:

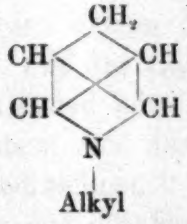


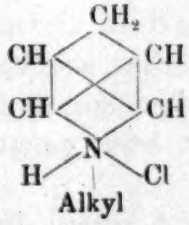
da deren salzsaures Salz



nicht identisch mit dem Additionsprodukte wäre und nur fünfwerthigen Stickstoff besässe.

Alsdann könnte man unter Zugrundelegung der Hofmann'schen Hypothese das Verseifungsprodukt und sein salzsaures Salz bei Annahme centraler Bindungen folgendermassen construiren:





Anmerkung. Eine dieser Berichtigung entsprechende Abänderung hatte ich während des Druckes meiner Abhandlung bereits an die Redaction eingesandt, leider kam dieselbe erst nach Fertigstellung des Heftes an, sodass sie nicht mehr in diesem Heft, sondern nur noch in den Separatabdrücken, und zwar durch Weglassung des betreffenden Passus, Berücksichtigung finden konnte.

Freiburg i. B., 27. März 1890.

Beiträge zur Kenntniss der zwischen den Ketonsäuren und Sulfoncarbonsäuren bestehenden Analogieen;

von

Adelbert Rössing.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

I. Zusammenfassung der bisher bekannten Thatsachen.

Unter den Ketonsäuren unterscheidet man bekanntlich je nach der relativen Stellung ihrer Carbonyl- zur Carboxylgruppe dreierlei Arten. Die einen, welche beide Gruppen direct gebunden enthalten und nach der allgemeinen Formel R.CO.COOH zusammengesetzt sind, werden als α-Ketonsäuren bezeichnet; ihr Repräsentant ist die Brenztraubensäure. In denen der zweiten Art ist die Carboxylgruppe durch ein einfaches oder alkylirtes Methylenradical, in denen der letzten durch mehrere Methylenradicale von der Carboxylgruppe getrennt. Diese beiden, den allgemeinen Formeln

$$R.CO.CH_2COOH, \text{ resp. } R.CO.CHRCOOH$$

und $RCO.CR_2.COOH$ und $R.CO.(CH_2)_nCOOH$

entsprechend, werden als β-, resp. γ-Ketonsäuren bezeichnet und durch die Acetessigsäure und Lävulinsäure repräsentirt.

Das charakteristische Merkmal der Ketonsäuren ist ihre mehr oder minder leichte Spaltbarkeit in Kohlensäure und das Hydrür des mit der Carboxylgruppe verbundenen Restes, also entweder Aldehyd oder Dimethylketon und dessen Homologe. Die letztere Art der Zerlegung wird schlechtweg als Ketonspaltung bezeichnet.

So entsteht aus der Brenztraubensäure Acetaldehyd nach der Gleichung:

$$CH_3COCOOH = CO_2 + CH_3COH,$$

aus Acetessigsäure Aceton:

$$CH_3COCH_2COOH = CO_2 + (CH_3)_2CO.$$

In gleicher Weise, wie nach Kolbe den Ketonen die Sulfone von der allgemeinen Formel R_2SO_2, so lassen sich den

Ketonsäuren die Carbonsäuren von Sulfonen, welche Wasserstoff von dem mit dem Carboxyl verbundenen Radical durch Sulfonreste ersetzt enthalten, an die Seite stellen.

Diese Sulfoncarbonsäuren, welche sich unter Anderem durch Einwirkung von Alkalisalzen der Sulfinsäuren auf solche der monohalogen substituirten Fettsäuren erhalten lassen, zeigen im Allgemeinen in ihrem chemischen Verhalten mit den analog constituirten Ketonsäuren, worauf zuerst R. Otto[1]) aufmerksam gemacht hat, eine weitgehende Uebereinstimmung.

Den drei Arten der Ketonsäuren entsprechen die Sulfoncarbonsäuren der Formeln $R.SO_2COOH$, RSO_2CH_2COOH etc. und $RSO_2(CH_2)_nCOOH$, und dieselben lassen sich ebenfalls in den Aldehyden, resp. Ketonen entsprechende Sulfinsäuren oder Sulfone und Kohlensäure zerlegen.[2])

Die Ketonsäuren sind nun in verschiedenem Grade zu der Ketonspaltung geneigt, und zwar derart, dass die α- und γ-Säuren die widerstandsfähigsten, die β-Säuren die am wenigsten beständigen sind.

Dieselben Verhältnisse finden wir bei den Sulfoncarbonsäuren, auch hier sind die der ersten und letzten Formel am wenigsten der Sulfonspaltung zugänglich, die der zweiten zerfallen am leichtesten in ihre Componenten.

A. α-Sulfoncarbonsäuren $R.SO_2COOH$.

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe mit aliphatischen Radicalen, die Methyl- und Aethylsulfonameisensäure,

CH_3SO_2COOH und $C_2H_5SO_2COOH$,

bislang nicht bekannt, würden in Gestalt ihrer Ester vermuthlich in derselben Weise entstehen, wie von dem Phenylsulfonameisensäureester bereits nachgewiesen ist[3]), durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf die entsprechenden Sulfinsäuresalze, neben Estern dieser Säure.

Der so neben Benzolsulfinsäureäther in geringer Menge erhaltene Phenylsulfonameisensäureester zerfiel bei der Behandlung mit Aetzkali nicht gerade leicht in das den Alde-

[1]) Ber. 21, 89.
[2]) R. Otto, Ber. 18, 154.
[3]) R. Otto u. A. Rössing, Ber. 18, 2493.

hyden vergleichbare Hydrür des mit der Carboxylgruppe verbundenen Restes, nämlich Benzolsulfinsäure, und Kohlendioxyd sowie Aethylalkohol. Hiernach lässt sich die Phenylsulfonameisensäure der einfachsten analog constituirten α-Ketonsäure, der Brenztraubensäure, vollständig an die Seite stellen, welche sich ganz analog in Acetaldehyd und Kohlendioxyd spalten lässt.[1])

B. β-Sulfoncarbonsäuren $R.SO_2CH_2COOH$.

Die bislang bekannten Glieder dieser Reihe, die Aethylsulfonessigsäure, $C_2H_5SO_2CH_2.COOH$, α-Aethylsulfonpropionsäure (Methyläthylsulfonessigsäure), $C_2H_5SO_2CH(CH_3)COOH$, Phenyl- und p-Tolylsulfonessigsäure, $C_6H_5SO_2CH_2COOH$ und $C_6H_4(CH_3)SO_2CH_2COOH$, die α-Phenylsulfonpropionsäure (Methylphenylsulfonessigsäure), $C_6H_5SO_2CH(CH_3)COOH$, und α-Phenylsulfonnormalbuttersäure (Aethylphenylsulfonessigsäure), $C_6H_5SO_2CH.(C_2H_5)COOH$, verhalten sich den β-Ketonsäuren ebenfalls analog. Die letzteren unterliegen bei der Behandlung mit Alkalien oder durch blosses Erwärmen ausnehmend leicht der Ketonspaltung. Die Sulfoncarbonsäuren dieser Reihe zerfallen gleichfalls beim Erhitzen für sich oder noch leichter in Form ihrer Alkalisalze oder Ester mit Aetzalkalien, mehr oder weniger schnell in entsprechende Sulfone und Kohlensäure.[2])

Soweit aus der geringen Zahl untersuchter Säuren ein Schluss gezogen werden darf, wächst die Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluss der Wärme und Alkalien mit dem Eintritt von Radicalen in die mit dem Carboxyl verbundenen Methylengruppe, gleichgültig, ob diese Radicale der aliphatischen oder der aromatischen Reihe angehören. Die letzteren anlangend, so scheint es irrelevant zu sein, ob das Molekulargewicht durch Eintritt von Radicalen in die Methylengruppe oder den Benzolrest erhöht wird.

Durch die Halogene Chlor und Brom wird freie Acetessigsäure schon in der Kälte sofort in Kohlendioxyd und

---

[1]) Beilstein u. Wiegand, Ber. 17, 830.

[2]) R. Otto, Ber. 21, 89; R. Otto u. W. Otto, das. 992.

Chloraceton zerlegt.[1]) Ebenso erleiden die Phenylsulfonessigsäure, p-Tolylsulfonessigsäure und α-Phenylsulfonpropionsäure unter dem Einfluss jener Elemente eine Sulfonspaltung, wenn auch nicht so leicht wie die Acetessigsäure, wobei sich unter Austritt von Kohlendioxyd halogenisirtes Sulfon bildet. Während aber aus der Acetessigsäure nur Monochloraceton entsteht, wird aus der Phenylsulfonessigsäure oder deren Alkalisalzen beim Einleiten von Chlor in gelinder Wärme nur ein Dichlormethylphenylsulfon $C_6H_5SO_2CHCl_2$, bei der Einwirkung von 1 Mol. Brom auf die freie Säure ein Dibrommethylphenylsulfon und eine monobromirte Phenylsulfonessigsäure gebildet, welche letztere erst in der Wärme der Sulfonspaltung unterliegt, unter Bildung von Monobrommethylphenylsulfon.[2]) Bei Einwirkung von 2 Mol. Brom entsteht nur Dibrommethylphenylsulfon. Ebenso giebt die p-Tolylsulfonessigsäure unter den gleichen Bedingungen mit Chlor sofort Dichlormethylsulfon, mit Brom je nachdem ein Gemenge von dibromirtem Sulfon und monobromirter Säure oder nur das erstere.

Eine weit grössere Existenzfähigkeit als die beiden eben angeführten monobromirten Säuren besitzen die entsprechenden Substitutionsprodukte der derselben Reihe angehörenden Sulfoncarbonsäuren mit substituirter Methylengruppe, also der α-Aethylsulfonpropionsäure $C_2H_5SO_2CH(CH_3)COOH$, der α-Phenylsulfonpropionsäure $C_6H_5SO_2CH(CH_3)COOH$ und der α-p-Tolylsulfonpropionsäure $C_6H_4 . CH_3 . SO_2CH(CH_3)COOH$; sie können leicht durch Einleiten von Chlor oder durch Einwirkung der entsprechenden Menge Brom auf die wässrige Lösung der genannten Säuren erhalten werden[3]) und erleiden erst beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung, besonders in Form ihrer Alkalisalze, Sulfonspaltung.

Wie der Acetessigsäureester leicht in beständige Chlor- und Bromderivate übergeführt werden kann, ebenso lassen sich auch aus den Estern der Phenyl- und p-Tolylsulfonessigsäure

---

[1]) R. Otto, Ber. 21, 93.

[2]) R. Otto u. H. Engelhardt, dies. Journ. [2] 40, 506.

[3]) R. Otto u. W. Otto, Ber. 21, 993 u. R. Otto u. H. Engelhardt a. a. O.

Dibromsubstitute erhalten, welche aber sehr unbeständig sind, schon durch die Feuchtigkeit der Luft langsam in Kohlensäure und dibromirte Sulfone übergeführt werden

C. γ-Sulfoncarbonsäuren, $R.SO_2(CH_2)_nCOOH$.

Die Glieder dieser Reihe sind, soweit bekannt, nämlich die β-Aethylsulfonpropionsäure, $C_2H_5SO_2CH_2CH_2COOH$ und die β-Phenylsulfonpropionsäure $C_6H_5SO_2CH_2CH_2COOH$, sehr beständige Verbindungen, welche erst bei stärkerem Erhitzen für sich oder mit Aetzalkali zersetzt werden, keineswegs aber unter Abspaltung von Kohlensäure und Sulfonbildung; Chlor und Brom sind, soweit die Versuche reichen, darauf ohne Einwirkung.[1]) Wegen dieser Eigenschaften lassen sich die γ-Sulfoncarbonsäuren wiederum den γ-Ketonsäuren zur Seite stellen, welche bekanntlich einer Ketonspaltung auch nicht unterliegen, sondern zum Theil sogar, wie die einfachste derselben, die Lävulinsäure $CH_3CO.CH_2CH_2COOH$, unzersetzt destillirt werden können.

II. Experimenteller Theil.

Die Untersuchungen, deren Resultate im Nachfolgenden mitgetheilt werden sollen, bezweckten, weitere Beiträge zur Frage nach den Analogieen der beiden in Rede stehenden Kategorieen von Säuren zu geben. Das Hauptaugenmerk musste sich dabei naturgemäss auf diejenige Klasse der Sulfoncarbonsäuren richten, welche der reactionsfähigsten Ketonsäure, der Acetessigsäure, entsprechen. So lag es nahe, als Ausgangspunkt für die experimentellen Untersuchungen die am leichtesten zugängliche Phenylsulfonessigsäure zu wählen. Wenn deren Reactionsfähigkeit den gehegten Erwartungen nicht entsprach, so hat das seinen Grund in der in hohem Grade vorhandenen Neigung der Säure, unter Abspaltung von Kohlensäure in Sulfon überzugehen, eine Neigung, welche häufig auch da vorhanden ist, wo die Acetessigsäure unter gleichen Bedingungen nicht Aceton, sondern andere Verbindungen liefert.

[1]) R. Otto, Ber. 21, 98 u. R. Otto u. W. Otto, das. 21, 995.

A. Versuch einer Säurespaltung.

Die β-Ketonsäuren erleiden bekanntlich bei Einwirkung von Alkalien ausser der Ketonspaltung auch eine Säurespaltung, als deren Produkte zwei Säuren auftreten, von denen die eine immer Essigsäure ist. So wird der Acetessigester einerseits, neben Alkohol, in Kohlensäure und Dimethylketon:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + 2\,NaOH = (CH_3)_2CO + Na_2CO_3 + C_2H_5OH,$$

andererseits in zwei Moleküle Essigsäure zerlegt:

$$CH_3COCH_2COOC_2H_5 + 2\,NaOH = 2\,CH_3COONa + C_2H_5OH,$$

während ferner der Methylacetessigester unter gleichen Bedingungen, neben Kohlensäure, Alkohol und Methyläthylketon, Essigsäure und Propionsäure liefert.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Phenylsulfonessigsäure oder deren Ester konnte niemals das Auftreten von Säure beobachtet werden, mochte nun concentrirte oder verdünnte Kali- oder Natronlauge als Agens angewandt sein; immer zerfiel die Sulfoncarbonsäure lediglich in Kohlensäure und Methylphenylsulfon.

Möglicher Weise liess sich jedoch durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei höherer Temperatur, also durch Addition von Wasser, eine Zerlegung der Phenylsulfonessigsäure in Benzolsulfonsäure und Essigsäure herbeiführen, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2CH_2COOH + H_2O = C_6H_5SO_2OH + CH_3COOH.$$

Als dieselbe jedoch im geschlossenen Rohr mit höchst concentrirter Salzsäure auf 140° einige Stunden lang erhitzt wurde, konnte der mit Wasser verdünnten Lösung durch Aether nur unzersetzte Säure in einer der angewandten fast gleichen Menge entzogen werden.

Bei einem zweiten Versuch, bei dem die Temperatur bis auf 190° gesteigert wurde, zeigte sich beim Oeffnen der Röhre starker Druck unter Entweichung einer reichlichen Menge Kohlensäure; Aether entzog jetzt dem Reactionsprodukt eine krystallinische Masse, welche bei 88° schmolz und nichts anderes als Methylphenylsulfon war.

Die bei beiden Versuchen resultirende, vom Aetherauszug getrennte wässrige Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten nichts.

B. Versuche der Einführung von Säureresten in Phenylsulfonessigsäure.

Wie aus dem Natriumacetessigester durch Einwirkung von Alkoholhaloïden und Säurechloriden substituirte Acetessigester entstehen, ebenso durfte man aus der Natriumverbindung des Phenylsulfonessigesters unter gleichen Bedingungen die Bildung substituirter Phenylsulfonessigester erwarten.

Diese Aussicht war um so verheissender, als Michael, Comey und Palmer[1]) durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Natriumphenylsulfonessigester bereits einige dieser Substitutionsprodukte erhalten haben wollten. Die Genannten behaupten nämlich unter Anderem, durch Einwirkung von Aethyljodid einen Phenylsulfonäthylessigester $C_6H_5SO_2CH(C_2H_5)COOC_6H_5$ dargestellt zu haben, worin das Wasserstoffatom der Methenylgruppe wiederum durch Natrium ersetzbar sei, und welcher bei Einwirkung von alkoholischem Kali bei 140° in Kohlensäure, Alkohol und Propylphenylsulfon zerlegt werde.

Aehnliche Substitutionen seien auch durch Einwirkung von Allyljodid und Benzylchlorid auf die Natriumverbindung des Esters zu erreichen.

Diesen Behauptungen gegenüber war es befremdlich, dass bei Anwendung einiger Säurechloride und gechlorter Säureester, wie unten ausführlich mitgetheilt werden soll, eine Substituirung des Metallatoms des Natriumphenylsulfonessigesters niemals gelingen wollte. Es musste deshalb eine Wiederholung der von den Genannten angestellten Versuche angezeigt erscheinen. Das Ergebniss dieser in Gemeinschaft mit R. Otto von mir ausgeführten und vor einiger Zeit veröffentlichten[2]) Versuche war, dass unter strengster Innehaltung der von Michael angegebenen Vorschriften sowohl wie unter etwas geänderten Bedingungen es niemals gelingen wollte, eine Substitution des Methylenwasserstoffs im Phenylsulfonessigester durch Radicale zu bewirken.

[1]) Am. Chem. J. 5, 116; 7, 65. Ber. 16, 2300; 18, R. 380.
[2]) Ber. 22, 1447.

1. Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Natriumphenylsulfonessigester.

Der Versuch bezweckte die Ermittelung, ob auf diesem Wege Sulfoncarbonsäuren, resp. Sulfone erhalten werden könnten, welche zwei Sulfongruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten.

Sulfone dieser Kategorie sind allein durch Oxydation der durch Reaction zwischen Aldehyden, resp. Ketonen und Mercaptanen entstehenden Produkte von Baumann und seinen Schülern[1]) dargestellt, während dihalogensubstituirte Kohlenwasserstoffe mit an demselben Kohlenstoffatom haftenden Halogenatomen bei ihrer Einwirkung auf sulfinsaure Salze nur monohalogensubstituirte Monosulfone erzeugen. Das zweite Halogenatom lässt sich in den letzteren unter geeigneten Bedingungen nur gegen Wasserstoff austauschen.[2]) Säuren der bezeichneten Art sind durch Oxydation der Produkte der Reaction zwischen Ketonsäuren und Mercaptanen erhalten.[3]) Dihalogensubstituirte Fettsäuren oder deren Ester, welche beide Halogenatome an demselben Kohlenstoffatome enthalten, ergaben bei Einwirkung auf sulfinsaure Salze entweder ebenfalls monohalogensubstituirte Monosulfone, oder aber, falls die Möglichkeit einer Umlagerung der Chloratome gegeben ist, Disulfone, welche dann aber ihre beiden Sulfongruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten.[4])

Bei der Einwirkung von Benzolsulfonchlorid auf Natriumphenylsulfonessigester hätte ein Diphenylsulfonessigester

$$(C_6H_5SO_2)_2CHCOOC_2H_5$$

oder, als Produkt der Sulfonspaltung dieser zunächst entstandenen Verbindung, Methylendiphenylsulfon $(C_6H_5SO_2)_2CH_2$ gebildet werden müssen.

Der zu diesem wie zu den folgenden Versuchen verwandte, durch Natrium substituirte Ester der Phenylsulfonessigsäure wurde durch Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen äquivalenter Mengen Phenylsulfonessigesters und Natriumalko-

[1]) Ber. 19, 2806 u. 2814; Ann. Chem. 253, 135.
[2]) R. Otto u. H. Engelhardt, a. a. O.
[3]) E. Baumann, Ber. 19, 2810.
[4]) R. Otto u. H. Engelhardt, a. a. O.

holats, Absaugen der gefällten gelatinösen weissen Masse, Auswaschen mit Alkohol, Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure gewonnen; oder es genügte, falls eine Darstellung in Substanz nicht nothwendig, die Vereinigung der verdünnten alkoholischen Lösungen der genannten Substanzen zu der erforderlichen Auflösung der Natriumverbindung.

Als 10 Grm. der letzteren in völlig trocknem Zustande in wasserfreiem Benzol mit 7 Grm. Benzolsulfonchlorid auf dem Wasserbade im Kolben 35 Stunden lang erhitzt waren, wurde mit Wasser und etwas Natronlauge bis zu alkalischer Reaction versetzt, und die Benzollösung von der wässrigen Schicht getrennt. Erstere gab nach dem Verdunsten eine der angewandten fast gleiche Menge unveränderten Benzolsulfonchlorids. Die wässrige Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, gab an Aether ein helles Oel ab, welches bald zu grossen, wasserhellen, bei 45° schmelzenden Krystallen erstarrte, welche ausserdem durch ihr Verhalten gegen Natronlauge beim Erhitzen, wo sie bei 88° schmelzendes Methylphenylsulfon gaben, als Phenylsulfonessigester erkannt werden konnten.

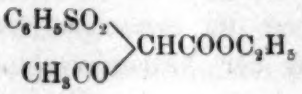
Als die trockne Natriumverbindung in Benzol mit Benzolsulfonchlorid im geschlossenen Rohr auf 150° mehrere Stunden lang erhitzt war, zeigte sich die Röhre grösstentheils mit einer schwarzen, theerigen Masse erfüllt. Beim Oeffnen war Druck nicht bemerkbar. Der Inhalt wurde mehrere Male mit Benzol ausgekocht; als Rückstand der Destillation dieser Lösung im Wasserbade blieb eine flüssige Masse zurück, welche leicht als reines Benzolsulfonchlorid erkannt werden konnte, dessen Menge der angewandten fast gleich kam.

Aus dem theerigen Röhreninhalt konnte in keiner Weise ein zu einer weiteren Untersuchung geeigneter Körper isolirt werden. Es muss danach angenommen werden, dass der Natriumphenylsulfonessigester eine tiefgreifende Zersetzung erfahren hatte, an welcher jedoch dem Benzolsulfonchlorid ein nennenswerther Antheil nicht zukam.

2. Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumphenylsulfonessigester.

Wie durch Wechselwirkung von Natriumacetessigester und Acetylchlorid der Ester der Diacetessigsäure (Acetylacet-

essigsäure) $(CH_3CO)_2CHCOOC_2H_5$ entsteht[1]), so glaubte ich aus der Natriumverbindung des Phenylsulfonessigesters auf dieselbe Weise den Ester einer phenylsulfonirten Acetessigsäure:



erhalten zu können.

5,5 Grm. der trocknen Natriumverbindung, entsprechend 5 Grm. reinen Esters, wurden mit überschüssigem Acetylchlorid, welches vorher durch Stehenlassen über der trocknen Natriumverbindung des Phenylsulfonessigesters und zweimaliges Destilliren über frischen, getrockneten Mengen derselben möglichst von freier Säure befreit war, in geschlossenem Rohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war Druck nicht wahrzunehmen, jedoch der sonst flüssige Röhreninhalt durch etwas abgeschiedenes Chlornatrium getrübt. Als das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt und die rückständige feste Masse mit verdünnter Schwefelsäure behandelt war, gab dieselbe an Aether eine Krystallmasse ab, welche sich in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natirum nur zu einem geringen Theil löste. Die ungelöst gebliebenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen danach bei 45° und gaben bei der Behandlung mit Natronlauge beim Erhitzen Methylphenylsulfon; sie bestanden demnach aus Phenylsulfonessigsäureester, welcher aus unzersetzter Natriumverbindung durch den Zusatz verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt war. Die von ihm getrennte alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an Aether Krystalle ab, welche bei 113° schmolzen, beim Kochen mit Natronlauge ebenfalls Methylphenylsulfon lieferten und demnach nur Phenylsulfonessigsäure sein konnten.

3. Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf Natriumphenylsulfonessigester.

Durch Wechselwirkung von Chloressigester und Natriumacetessigester hat Conrad[2]) den Acetbernsteinsäurediäthylester

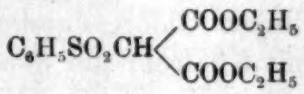
[1]) Elion, Rec. trav. chim. 3, 248.
[2]) Ann. Chem. 188, 218.

$CH_3CO.CH.COOC_2H_5$
$\quad\quad\quad

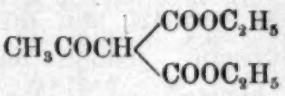
bemerkbar; ein mit Barytwasser benetzter Glasstab liess die Anwesenheit von Kohlensäure erkennen. Auch hier konnte Methylphenylsulfon nachgewiesen werden.

4. Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Natriumphenylsulfonessigester.

Durch Wechselwirkung von Chlorkohlensäureester auf die Natriumverbindung des Phenylsulfonessigesters hätte ein phenylsulfonirter Malonsäureester:



erwartet werden müssen, falls die Reaction analog derjenigen zwischen Chlorkohlensäureester und Natriumacetessigester verlaufen wäre, bei welcher bekanntlich Acetmalonsäureester:



gebildet wird.[1])

Als 10 Grm. der Natriumverbindung in wasserfreiem Benzol mit Chlorkohlensäureäthylester im Kolben mit Kühlrohr auf dem Wasserbade erhitzt wurden, war anfangs eine Einwirkung nicht bemerkbar. Erst nach mehrtägigem Erhitzen bildete sich etwas Chlornatrium. Als die Menge des letzteren nicht mehr zunahm, wurde filtrirt, das Filtrat von dem Benzol und dem noch in reichlicher Menge vorhandenen unveränderten Chlorkohlensäureester durch Verdunsten in der Wärme befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben blieb wenig eines hellen Oeles zurück, welches bald zu Krystallen erstarrte, die bei 45° schmolzen und beim Erhitzen mit Kalilauge Methylphenylsulfon gaben, also nur Phenylsulfonessigester sein konnte. Dieser war offenbar aus seiner Natriumverbindung durch die in Folge der Zersetzung eines Theils des Chlorkohlensäureesters bei dem mehrtägigen Erhitzen entstandene Salzsäure in Freiheit gesetzt.

---

[1]) Ehrlich, Ber. 7, 892.

Die von dem Aetherauszug getrennte wässrige, schwach alkalische Flüssigkeit gab nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure an Aether reichliche Mengen von Phenylsulfonessigsäureester ab, welcher in der Form seiner Natriumverbindung in die wässrige Lösung eingegangen war.

C. Einwirkung von Jod auf Natriumphenylsulfonessigester.

Der Acetessigester lässt sich, wie Rügheimer[1]) gezeigt hat, durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3COCHNaCO_2C_2H_5 \\ CH_3COCHNaCO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2J = 2NaJ + \begin{matrix} CH_3COCHCO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3COCHCO_2C_2H_5 \end{matrix}$$

zu Diacetbernsteinsäureester condensiren. In ähnlicher Weise konnte durch Einwirkung von Jod auf Natriumphenylsulfonessigester ein Diphenylsulfonbernsteinsäureester

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2CHCOOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5SO_2CHCOOC_2H_5 \end{matrix}$$

entstehen.

Als 10 Grm. (2 Mol.) der Natriumverbindung desselben in starkem Alkohol nach und nach mit einer alkoholischen Lösung von 5 Grm. (1 Mol.) Jod versetzt wurden, verschwand die Farbe des letzteren sofort. Nach beendeter Reaction wurde der Alkohol verdunstet, und der Rückstand mit Wasser übergossen, worauf sich ein Oel abschied, welches nach einiger Zeit erstarrte. Durch Krystallisiren aus Alkohol wurden grosse Tafeln erhalten, welche bei 65° schmolzen, stark jodhaltig waren und sich als Monojodmethylphenylsulfon erwiesen. Dasselbe war nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2CHNaCO_2C_2H_5 + J_2 + H_2O = C_6H_5SO_2CH_2J + NaJ + CO_2 + C_2H_5OH$$

entstanden. In der That enthielt das zur Lösung des gebildeten Jodnatriums angewandte und von dem resultirenden Oel abgegossene Wasser die Hälfte des angewandten Natriumsulfonessigesters. Es war also nur 1 Mol. desselben in Reaction getreten.

[1]) Ber. 7, 892.

Bei einem zweiten Versuch, wo gleiche Moleküle der Natriumverbindung und Jod angewendet wurden, wurde die gesammte Menge der ersteren in Sulfon verwandelt.

Ein Versuch bei Ausschluss von Wasser harrt noch der Ausführung.

D. Versuche der Darstellung von Acetylphenylsulfonessigsäure durch Einwirkung von Mono- und Dichloracetessigester auf benzolsulfinsaures Natrium.

Das negative Resultat des im Abschnitt B unter 2. angeführten Versuchs, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumphenylsulfonessigester zu phenylsulfonirter Acetessigsäure zu gelangen, hatte nahe gelegt, die Synthese dieser Verbindung auf einem anderen Wege zu versuchen, nämlich durch Wechselwirkung von Monochlor-, resp. Dichloracetessigester auf benzolsulfinsaures Natrium. Die Constitution dieser halogensubstituirten Acetessigester ist neuerdings von Schönbrodt[1]) klargestellt.

Im ersteren Falle konnte die Reaction einfach unter Abspaltung von Chornatrium vor sich gehen:

$$CH_3COCHClCOOC_2H_5 + C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!CHCOOC_2H_5 + NaCl;$$

im zweiten Falle stand die Bildung eines monochlorirten Phenylsulfonacetessigesters,

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!CCl\,.\,COOC_2H_5$$

zu erwarten.

1. Monochloracetessigester und benzolsulfinsaures Natrium.

Als 10 Grm. des Esters, welcher auf die von Allihn angegebene Methode aus Acetessigester und Sulfurylchlorid unschwer gewonnen werden konnte, mit einer gleichen Menge benzolsulfinsauren Natriums in alkoholischer Lösung im Kolben auf dem Wasserbade erwärmt wurden, trat allmählich Ab-

[1]) Ann. Chem. **253**, 168.

[2]) Ber. **11**, 568.

scheidung einer geringen Menge von Chlornatrium ein. Als die Menge desselben nicht mehr zunahm, wurde die sauer reagirende Flüssigkeit filtrirt, aus dem Filtrat nach Neutralisation mit Natriumcarbonat durch Verdunstung der Alkohol entfernt, der Rückstand mit Wasser übergossen, und das gefällte Oel mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten blieb ein Oel, welches zu grossen, wasserhellen Krystallen erstarrte, die bei 45° schmolzen und bei der Behandlung mit Kalilauge in der Wärme Methylphenylsulfon gaben, also aus Phenylsulfonessigester bestanden.

Die von der ätherischen Flüssigkeit getrennte wässrige Lösung ergab beim Verdunsten zur Trockne ein Salzgemisch, welches neben wenig unzersetztem benzolsulfinsaurem Salz und etwas Chlornatrium reichliche Mengen von essigsaurem Salz enthielt. Die Umsetzung von Chloracetessigester und benzolsulfinsaurem Salz war demnach unter gleichzeitiger Mitwirkung von Wasser unter Abspaltung der Acetylgruppe als Essigsäure und unter Bildung von Phenylsulfonessigester vor sich gegangen:

$$C_6H_5SO_2Na + CH_3COCHClCOOC_2H_5 + H_2O = C_6H_5SO_2CH_2COOC_2H_5 + CH_3COOH + NaCl.$$

Ein Versuch unter Ausschliessung von Wasser ist bislang noch nicht ausgeführt.

2. Dichloracetessigester und benzolsulfinsaures Natrium.

Aequivalente Mengen der beiden Verbindungen wurden in Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt; als nach einigen Tagen die Menge des ausgeschiedenen Chlornatriums nicht mehr zunahm, wurde die stark sauer reagirende und bleichend wirkende Flüssigkeit annähernd neutralisirt und durch abermaliges Erhitzen auf dem Wasserbade von Alkohol und unzersetztem Chloracetessigester befreit. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen. Die von diesem getrennte wässrige Lösung gab beim Eindampfen zur Trockne ein Salzgemisch, welches vorwiegend aus benzolsulfinsaurem Salz und Chlornatrium neben wenig benzolsulfonsaurem Salz bestand. Ersteres wurde durch Behandlung mit Zink und Salzsäure an

der Bildung von Mercaptan, letzteres durch Ueberführung mittelst Phosphorpentachlorids und Behandlung mit Ammoniak in Benzolsulfonamid vom Schmelzp. 149° erkannt.

Die ätherische Flüssigkeit gab beim Verdunsten geringe Mengen eines gelben, nicht krystallisirenden Oeles, welches demnach kein Phenylsulfonessigester sein konnte. Es löste sich in concentrirter Kalilauge in der Kälte unter Rothfärbung; nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure entzog Aether dieser Lösung ein Oel, welches unter Aufbrausen von kohlensaurem Natrium zum weitaus grössten Theil löslich war, beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge Spuren eines krystallisirenden Körpers gab, dessen Natur mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte. Nach Entfernung desselben durch Ausschütteln mit Aether gab die alkalische Flüssigkeit nach Neutralisiren mit Salzsäure beim Eindampfen zur Trockne etwas essigsaures Salz, wie die Kakodylreaction zur Genüge erwies.

Da die weitaus grösste Menge von benzolsulfinsaurem Salz und Dichloracetessigester ausser Reaction geblieben war, konnte diese letztere zur Bildung eines monochlorirten Phenylsulfonacetessigesters der oben mitgetheilten Formel, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade geführt haben.

Wie dem nun auch sein mag, als sicher ist anzunehmen, dass Derivate von Sulfoncarbonsäuren, welche den Sulfonrest und eine Aethylgruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, wenn überhaupt existenzfähig, zum mindesten ausserordentlich unbeständig sind.

E. Einwirkung von Monobrom- und s-Dibrombernsteinsäure auf benzolsulfinsaures Natrium.

Da die im Abschnitt B unter 3 und im Abschnitt C mitgetheilten Versuche, durch Einwirkung einerseits von Monochloressigester, andererseits von Jod auf Natriumphenylsulfonessigester zu einer Mono-, resp. Diphenylsulfonbernsteinsäure zu gelangen, von Erfolg nicht gekrönt waren, so blieb noch ein Weg zur Darstellung der gewünschten Verbindungen übrig. Es war möglich, dass die monobromirte und die symmetrisch dibromirte Bern-

steinsäure (Aethylendicarbonsäure) mit benzolsulfinsaurem Natrium sich in der gewünschten Weise umsetzen würden.

Die angestellten Versuche haben jedoch gelehrt, dass auch hier, soweit überhaupt Reaction stattfindet, die Neigung zur Sulfonbildung überwiegend ist, dass diese bei der diphenylsulfonirten Bernsteinsäure sogar schon im Moment der Bildung eintritt, so dass als Reactionsprodukte lediglich Aethylendiphenylsulfon und Kohlensäure auftreten, während benzolsulfinsaures Salz und Monobrombernsteinsäure überhaupt ohne Wirkung auf einander bleiben. Letzteres ist darauf zurückzuführen, dass, wie bekannt, die Monobrombernsteinsäure schon beim Erhitzen mit Wasser leicht in Bromwasserstoff und Fumarsäure zerlegt wird.

1. Monobrombernsteinsäure und benzolsulfinsaures Natrium.

10 Grm. Monobrombernsteinsäure und 8,5 Grm. benzolsulfinsaures Natrium wurden in etwa 400 Ccm. Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt und auf dem Wasserbade erhitzt.

Da alsbald eine saure Reaction sich bemerkbar machte, wurde die freie Säure, welche nur durch Zersetzung des monobrombernsteinsauren Natriums für sich gebildet sein konnte, durch öfteres Zufügen von kohlensaurem Natron neutralisirt. Als die Verdampfung bis zur Trockne vorgeschritten war, zeigte eine Probe des Rückstandes noch wesentliche Mengen unzersetzten Benzolsulfinsäuresalzes.

Nach Aufnahme in Wasser wurde mit Salzsäure übersättigt, und die Lösung eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, wobei bekanntlich die Benzolsulfinsäure sich in Disulfoxyd und Benzolsulfonsäure zersetzt. Die vom gebildeten Disulfoxyd abfiltrirte Lösung gab an Aether eine reichliche Menge einer weissen Krystallmasse ab, welche frei von Brom und Schwefel war, nicht schmolz, bei höherer Temperatur sublimirte, sich in kohlensaurem Natron unter Aufbrausen löste und nichts anderes als Fumarsäure sein konnte.

Ein Versuch, die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf monobrombernsteinsaures Natrium durch rasches

Erhitzen unter Druck im geschlossenen Rohr zu erzielen, ergab dasselbe Resultat. Auch hier zeigte der Röhreninhalt stark saure Reaction, und mit Aether konnte demselben nach dem Kochen mit überschüssiger Salzsäure und Filtration die gebildete Fumarsäure entzogen werden.

2. s-Dibrombernsteinsäure und benzolsulfinsaures Natrium.

s-Dibrombernsteinsaures und benzolsulfinsaures Natrium setzen sich in wässriger Lösung beim Erhitzen zu Aethylendiphenylsulfon, saurem kohlensaurem Natrium und Bromnatrium um nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2Na + \begin{matrix}CHBrCOONa\\|\\CHBrCOONa\end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix}C_6H_5SO_2CH_2\\|\\C_6H_5SO_2CH_2\end{matrix} + 2\,NaBr + 2\,NaHCO_3,$$

indem, wie erwähnt, die im ersten Stadium der Reaction vermuthlich entstehende diphenylsulfonirte Bernsteinsäure im Moment der Bildung Sulfonspaltung erleidet.

10 Grm. Dibrombernsteinsäure und 12 Grm. benzolsulfinsaures Natrium wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, und die unlösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung auf einem Filter gesammelt. Dieselbe schmolz bei 179° und wurde leicht als Aethylendiphenylsulfon erkannt. Die Ausbeute beträgt etwa 10 Grm., anstatt der nach der Berechnung verlangten 11 Grm.

Versuche, welche zum Zweck der Darstellung von vielleicht beständigen Mono- und Diphenylsulfonbernsteinsäureestern unter Anwendung von Brombernsteinsäureestern angestellt wurden, haben ergeben, dass, wenigstens bei gewöhnlichem Druck und Wasserbadtemperatur, die letzteren auf benzolsulfinsaures Natrium ohne Einwirkung sind.

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen möge die Beschreibung eines Versuches hier Platz finden, welcher zu dem Zwecke angestellt wurde, zu ermitteln, ob in ähnlicher Weise wie Chlorkohlensäureäther mit benzolsulfinsaurem Na-

trium wesentlich Benzolsulfinsäure und — in Spuren — Phenylsulfonameisensäureester erzeugt[1]), bei Einwirkung von Chloroxalsäureester auf benzolsulfinsaures Salz der Ester einer phenylsulfonirten Ketonsäure, $C_6H_5SO_2CO.COOC_2H_5$ oder ein Keton, $C_6H_5SO_2COC_2H_5$, entsteht.

In jedem Falle hätte der Versuch zu einem Repräsentanten einer neuen Klasse schwefelhaltiger Verbindungen führen müssen. Es mag von vornherein bemerkt sein, dass zwar die Reaction zum Theil in der ersten Richtung erfolgt, dass aber die Menge des entstehenden Esters, der nur in der Gestalt seines Phenylhydrazinderivates gewonnen werden konnte, eine zu geringe war, als dass damit eine eingehendere Untersuchung vorgenommen werden konnte. Die Reaction vollzieht sich vielmehr vorwiegend in einer anderen Richtung, nämlich unter Bildung von Kohlensäure, Benzoldisulfoxyd und Oxalsäurediäthylester, neben sehr wenig des Aethylesters einer phenylsulfonirten Säure: HCO.COOH:

$$C_6H_5SO_2Na + Cl.CO.COOC_2H_5 = NaCl + C_6H_5SO_2CO.COOC_2H_5$$

und

$$2C_6H_5SO_2COCOOC_2H_5 = (C_6H_5)_2S_2O_2 + 2CO_2 + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Einwirkung von Chloroxalsäureäthylester auf benzolsulfinsaures Natrium.

20 Grm. trocknes, völlig neutrales benzolsulfinsaures Salz wurden mit etwas wasserfreiem Benzol und 17 Grm. frisch retificirten Chloroxalsäureesters versetzt. Unter Wärmeerscheinung trat eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure ein, welche leicht an ihrem Verhalten gegen Barytwasser erkannt werden konnte. Zur Unterstützung der Reaction wurde im Oelbade etwa noch eine Viertelstunde gelinde erwärmt, bis der Geruch des Chloroxalsäureesters völlig verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, und der Rückstand, welcher vornehmlich aus Chlornatrium bestand, mit kaltem Benzol mehrere Male ausgewaschen, dann auf Thonplatten schnell getrocknet und mit Wasser versetzt. Hierbei blieb eine nicht

[1]) R. Otto u. A. Rössing, Ber. 18, 2493.

unbeträchtliche Menge eines bei 45° schmelzenden Körpers zurück, welcher an seinem Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, aus Zink und Salzsäure, wodurch er zu Thiophenol reducirt wurde, und beim Kochen mit Kalilauge, wodurch er in Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid[1]) zerfiel, als Benzoldisulfoxyd erkannt werden konnte.

Die Benzollösung wurde bei geringer Temperatur verdunstet, das zurückbleibende bräunliche Oel mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium gewaschen und in Aether aufgenommen. Die alkalische Lösung gab nach dem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether nach dem Verdunsten des letzteren eine sehr geringe Menge eines krystallinischen Produktes, das leicht als aus Benzolsulfinsäure und Oxalsäure bestehend erkannt wurde, welche durch eine geringe Zersetzung des Chloroxalsäureesters entstanden waren.

Das aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten des Aethers erhaltene zähflüssige Oel war selbst durch längeres Stehenlassen über Schwefelsäure in der Kälte nicht zur Krystallisation zu bringen.

Um den in ihm vermuthlich enthaltenen Ketonsäureester von beigemengtem Disulfid zu reinigen, wurde eine Behandlung des Gemisches mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin vorgenommen.

Einwirkung von Ammoniak.

Als das Reactionsprodukt mit wässrigem Alkohol übergosssen wurde, trat unter Wärmeerscheinung Abscheidung eines festen Körpers ein, welcher auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei blieb eine weisse, pulverige Masse ungelöst, welche beim Kochen mit Aetzlauge glatt in Ammoniak und Oxalsäure zerfiel, also nur aus Oxalsäureäthylester hervorgegangenes Oxamid sein konnte.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte beim Erhalten in Nadeln ein bei 61° schmelzender Körper, welcher Schwefel,

[1]) R. Otto u. A. Rössing, Ber. 19, 1236.

aber keinen Stickstoff enthielt, und der bei der Analyse auf Phenyldisulfid stimmende Zahlen lieferte.

Elementaranalyse:

		Theorie:	Versuch:
C_{12}	144	66,66	65,71 %
H_{10}	10	4,59	4,90 „
S_2	64	29,35	29,61 „
	218	100,00	

Die Menge desselben betrug nur Bruchtheile eines Grammes. Die Einwirkung des Ammoniaks kann man sich als nach folgenden Gleichungen vor sich gehend denken:

1. $$2C_6H_5SO_2COCOOC_2H_5 + 2NH_3 = (C_6H_5)_2S_2 + \begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix} + 2CO_2 + 2C_2H_5OH + O_2$$

und

$$2C_2H_5OH + O_2 = C_2H_5OH + CH_3COOH.$$

2. $$\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix}CONH_2\\|\\CONH_2\end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

In der That konnte im Destillate der mit Natronlauge versetzten wässrig-ammoniakalischen, bei der Behandlung des öligen Reactionsproduktes mit Ammoniak erhaltenen Flüssigkeit Alkohol, im Destillationsrückstande derselben etwas essigsaures Natrium nachgewiesen werden.

Die Einwirkung einer mit kohlensaurem Natrium versetzten wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine alkoholische Lösung des Reactionsproduktes beim Erwärmen verlief genau wie die soeben beschriebene, muss demnach auf eine Zersetzung des Hydroxylamins in Ammoniak zurückgeführt werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das Reactionsprodukt wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin gelinde erwärmt, die alsbald erstarrende Masse mit verdünnter Salzsäure mehrmals gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich anfangs büschelförmig gruppirte, lange Krystallnadeln aus, welche bei 156° bis 157° schmolzen, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Wasser, in Aether und Benzol leicht löslich waren. Die Menge

derselben betrug bei Anwendung von 20 Grm. benzolsulfinsaurem Salz niemals mehr als 0,1 Grm. bis 0,2 Grm. Die Elementaranalyse ergab auf die Verbindung

$$C_6H_5SO_2CO.CON_2H_2C_6H_5$$

stimmende Zahlen.

Elementaranalyse:

		Theorie:	Versuch:
C_{14}	168	55,26	55,15 %
H_{12}	12	3,95	4,34 „
S	32	10,53	—
O_4	64	21,05	—
N_2	28	9,21	9,10 „
	304	100,00	

Bei weiterem Eindunsten der alkoholischen Lösung schied sich eine reichliche Menge einer in Blättern krystallisirenden, bei 275° schmelzenden Verbindung aus, welche identisch war mit dem von E. Fischer aus Phenylhydrazin und Oxalsäurediäthylester dargestellten Derivat, welches nach der Formel:

$$\begin{matrix} CON_2H_2C_6H_5 \\ | \\ CON_2H_2C_2H_5 \end{matrix}$$

zusammengesetzt ist.

F. Einwirkung von salpetriger Säure und Salpetersäure auf Phenylsulfonessigsäure.

1. Einwirkung von salpetriger Säure. Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2NHO$.

Nach V. Meyer's[1]) Untersuchungen entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester der Nitrosoacetessigester, $C_6H_9NO_4$. Meyer sowohl wie Wlengel[2]) fügten behufs Darstellung desselben zu der Lösung des Acetessigesters in Natronlauge die berechnete Menge Kaliumnitrit und demnach überschüssige, verdünnte Schwefelsäure. Bei derselben Reaction entsteht jedoch, unter etwas veränderten Versuchsbedingungen, das Isonitrosoaceton, $CH_3COCH(NOH)$.[3]) Ceresole[4]) hat später nachgewiesen, dass, sobald die alkalische Lösung des Acetessigesters einen Tag lang stehen bleibt,

[1]) Ber. 9, 2076. [2]) Das. 15, 1050.
[3]) Meyer u. Züblin, das. 11, 695. [4]) Das. 15, 1326.

Acetessigsäure entsteht, welche sich nun mit salpetriger Säure zu Kohlensäure und Isonitrosoaceton umsetzt, während, wenn die Einwirkung von Kaliumnitrit und Schwefelsäure sofort vorgenommen wird, der Nitrosoacetessigester gebildet wird.

Diese Versuche regten die Frage an, ob bei Behandlung mit salpetriger Säure die Phenylsulfonessigsäure ein gleiches Verhalten zeigen würde, also in Kohlensäure und ein Nitrososulfon zerfallen würde.

Es hat sich hierbei ergeben, dass bei dieser Reaction allerdings Kohlensäure abgespalten, aber nicht ein Methylnitrososulfon erzeugt wird, sondern dass auch die Methylengruppe einer Oxydation unterliegt.

Als die nicht zu verdünnte Lösung von phenylsulfonessigsaurem Natrium in Wasser mit Stickstofftrioxyd, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, anhaltend behandelt wurde, machte sich eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure bemerkbar, und nach einiger Zeit schied sich ein röthlichgelber, krystallinischer Körper ab, welcher nach Beendigung der Reaction abfiltrirt, zur Entfernung etwa beigemengter Phenylsulfonessigsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium und endlich mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden gelbe Blätter erhalten, welche bei 98°—99° ohne Zersetzung schmolzen, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich waren. Die Analyse lieferte Zahlen, welche scharf auf einen nach der oben angeführten Formel zusammengesetzten Körper stimmten.

Elementaranalyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	144	46,00	46,10 %
H_{11}	11	3,52	3,73 „
S_2	64	20,44	—
O_5	80	25,56	—
N	14	4,48	4,60 „
	313	100,00	

Die Ausbeute ist bei genügender Dauer der Einwirkung des Stickstofftrioxyds fast quantitativ.

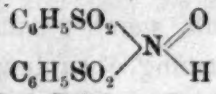
Einen diesem Körper isomeren hat vor längerer Zeit schon Königs[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf

[1]) Ber. 11, 615.

Benzolsulfinsäure erhalten und als Dibenzsulfhydroxamsäure, $(C_6H_5SO_2)_2N.OH$, bezeichnet, da derselbe den Charakter einer Säure besitzt.

Der von mir dargestellte Körper unterscheidet sich von jenem in drei wesentlichen Punkten, durch den Schmelzpunkt (99° ohne Zersetzung, anstatt 109° unter Zersetzung), den Mangel jeglichen Säurecharakters — er ist in ätzenden und kohlensauren Alkalien unlöslich — und den Mangel der Fähigkeit, bei weiterer Behandlung mit salpetriger Säure wie jener in die von R. Otto[1]) und Gruber aus Benzolsulfinsäure durch Einwirkung rauchender Salpetersäure dargestellte Verbindung, $(C_6H_5SO_2)_3NO$, überzugehen.

Die beiden an den Stickstoff gebundenen Sauerstoff- und Wasserstoffatome können in ihm also nicht in Gestalt einer Hydroxylgruppe enthalten sein, vielmehr ist anzunehmen, dass das Sauerstoffatom mit beiden Affinitäten am Stickstoff ruht, dem Körper also die Constitutionsformel



zukommt, in welcher der Stickstoff als fünfwerthig anzunehmen ist.

Als einen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung der Constitution der Verbindung kann man den Umstand ansehen, dass, während die Substanz in kohlensauren und ätzenden Alkalien unlöslich ist, vielmehr durch wässrige Lösungen derselben aus ihrer alkoholischen Lösung, gleichwie durch Wasser gefällt wird, nach Vermischung der alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat ein Zusatz von Wasser keine Trübung mehr verursacht, also vermuthlich ein Ersatz des Wasserstoffatoms durch Metall zu einer in Wasser löslichen Natriumverbindung stattgefunden hat.

Eine Substitution des Wasserstoffs durch Alkohol- und Säureradicale ist mir bisher noch nicht gelungen.

Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff.

Als die Verbindung, in Wasser suspendirt, mit Natriumamalgam behandelt wurde, machte sich nach kurzer Zeit das

[1]) Ann. Chem. **141**, 370.

Auftreten von Ammoniak bemerkbar, welches durch seinen Geruch sowohl wie auch durch Lackmuspapier und sein Verhalten gegen Nessler'sches Reagens beim Einleiten der entweichenden Gase in eine Lösung desselben, in der sie eine starke Fällung hervorbrachten, leicht nachgewiesen werden konnte.

Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von Zink reichliche Mengen von Phenylsulfhydrat zu erkennen, welches nur durch Reduction aus der gebildeten Sulfinsäure hervorgegangen sein konnte. Das Mercaptan gab bei der Behandlung mit wässrigem Ammoniak bei 61° schmelzendes Phenyldisulfid. Die Reduction erfolgt demnach nach der Gleichung:

$$(C_6H_5SO_2)_2NHO + 3H_2 = 2C_6H_5SO_2H + NH_3 + H_2O.$$

Als weiterhin eine Lösung der Verbindung in Eisessig mit überschüssigem Zinkstaub in der Wärme behandelt wurde, trat sofort intensiver Geruch nach Phenylsulfhydrat auf. Nach etwa $^1/_2$ stündiger Einwirkung wurde die Lösung filtrirt, und der Rückstand mehrmals mit heissem, verdünnten Alkohol ausgezogen. Aus beiden Filtraten schieden sich beim Erkalten Krystalle einer Zinkverbindung in reichlicher Menge ab, aus denen auf Zusatz von verdünnter Salzsäure reichliche Mengen von Thiophenol in Freiheit gesetzt wurden.

Aus den vereinigten Filtraten wurde nach dem Verdunsten des Alkohols und nach Zusatz von Wasser das noch in Lösung befindliche Zink mittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden, das Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne verdunstet, und ein Theil des Rückstandes mit Natronlauge erwärmt. Sofort machte sich die Entwicklung von Ammoniak bemerkbar. Hydroxylaminsalz, welches möglicher Weise bei der Reduction entstanden sein konnte, war nach Lösung des Trockenrückstandes in wenig Wasser durch Stehenlassen der so gewonnenen Lösung mit etwas Aceton in verschlossenem Gefäss nicht nachzuweisen.

Also auch in saurer Lösung wird die Verbindung zu Benzolsulfinsäure, beziehentlich Thiophenol und Ammoniak reducirt.

2. Einwirkung von concentrirter Salpetersäure. Phenylnitrososulfon $C_6H_5SO_2NO$.

Concentrirte Salpetersäure wirkt auf Phenylsulfonessigsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Oxydation der Methylengruppe nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2CH_2COOH + 5\,N_2O_5 = 2\,C_6H_5SO_2NO + 4\,CO_2 + 3\,H_2O + 8\,NO_2,$$

wobei zu gleicher Zeit ein Phenylnitrososulfon erzeugt wird.

Die Lösung von Phenylsulfonessigsäure in Eisessig wurde mit überschüssiger rauchender Salpetersäure einige Minuten lang erhitzt. Nach Beendigung der stürmischen Kohlensäureentwicklung wurde in Wasser gegossen und der anfangs käsig gefällte, jedoch bald erstarrende weisse Niederschlag aus siedendem Alkohol, in dem er nicht gerade reichlich löslich war, umkrystallisirt. Die gewonnenen weissen, glasglänzenden Krystallnadeln schmolzen bei 156°—157° und waren unlöslich in Wasser, leichter in heissem Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig.

Elementaranalyse:

		Berechnet:	Gefunden:
C_6	72	42,11	42,30 %
H_5	5	2,92	2,85 „
S	32	18,71	18,37 „
O_3	48	28,07	—
N	14	8,19	8,24 „
	171	100,00	

Die Verbindung ist ähnlich der von Otto und Gruber durch Behandlung von Benzolsulfinsäure mit rauchender Salpetersäure erhaltenen $(C_6H_5SO_2)_3NO$, welche schon vorhin erwähnt wurde, zusammengesetzt.

Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff.

Als die Substanz, in Wasser suspendirt, mit Natriumamalgam mehrere Tage lang behandelt wurde, trat allmähliche Lösung ein, ohne dass das Auftreten von Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Eine kleine Probe der alkoholischen Lösung, mit überschüssiger Salzsäure versetzt, entliess nach Zufügung von etwas Zink reichliche Mengen von Thiophenol.

Ein anderer Theil liess nach vorsichtiger Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure durch intensive Blaufärbung salpetrige Säure erkennen. Ein zur Controle mit reinem benzolsulfinsaurem Salz angestellter Versuch stellte die Untrüglichkeit dieser Methode zum Nachweis von salpetrigsaurem Salz neben benzolsulfinsaurem fest, da in diesem Falle auch nicht die geringste Färbung wahrgenommen werden konnte, während Benzolsulfinsäure aus Jodkalium auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Jod in Freiheit setzt.

Die Reduction des Phenylnitrososulfons durch Natriumamalgam erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2NO + H_2 + 2NaOH = C_6H_5SO_2Na + NaNO_2 + H_2O.$$

Als die Lösung des Sulfons in Eisessig mit überschüssigem Zinkstaub in gelinder Wärme behandelt wurde, machte sich intensiver Geruch nach Thiophenol bemerkbar.

Das Reductionsprodukt, in gleicher Weise wie das der vorhergehenden Verbindung behandelt, liess die Bildung von Sulfinsäure und Ammoniak erkennen. In saurer Lösung erfolgt die Reduction demnach nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2NO + 3H_2 = C_6H_5SO_2H + NH_3 + H_2O.$$

Im Folgenden mögen die Resultate der experimentellen Versuche kurz zusammengefasst werden:

1. Die β-Sulfoncarbonsäuren erleiden eine Säurespaltung nicht.

2. Das Metallatom des Natriumphenylsulfonessigesters lässt sich durch Säurereste nicht substituiren. Substituirte Ester, welche Acetyl- und Sulfongruppe an demselben Kohlenstoffatome enthalten, sind auch nicht durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Mono- und Dichloracetessigester zu erhalten.

3. Durch Einwirkung von Jod auf Natriumphenylsulfonessigester bei Anwesenheit von Wasser in alkoholischer Lösung entsteht nicht ein diphenylsulfonirter Bernsteinsäureester, sondern nur Jodmethylphenylsulfon. Die Bildung von mono- und diphenylsulfonirter Bernsteinsäure lässt sich auch nicht durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Salz auf Mono- und Dibrombernsteinsäure erreichen.

4. Chloroxalsäureester wirkt auf benzolsulfinsaures Natrium fast ausschliesslich unter Bildung von Kohlensäure, Benzoldisulfoxyd und Oxalsäurediäthylester ein; daneben entsteht eine geringe Menge von Phenylsulfonketonsäureester.

5. Salpetrige Säure erzeugt aus Phenylsulfonessigsäure eine Verbindung $(C_6H_5SO_2)_2NHO$, unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure und Oxydation der Methylengruppe.

6. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Phenylsulfonessigsäure Phenylnitrososulfon $C_6H_5SO_2NO$, ebenfalls unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Oxydation der Methylengruppe.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LV. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat;

von

Ad. Claus.

Vor etwa 5 Jahren[1]) bei Gelegenheit einer von mir in Gemeinschaft mit Wollner ausgeführten Untersuchung des Methyl-p-Xylylketons fanden wir, dass es gelingt, dieses Keton durch directe Oxydation des Ketonmethyls in die entsprechende α-Ketoncarbonsäure überzuführen, wenn man diese Oxydation mit genügend verdünnter Kaliumpermanganatlösung in der Kälte vornimmt. Nachdem hiermit zum ersten Mal die directe Oxydation eines Ketones zu einer Säure von dem gleichen Kohlenstoffgehalt, also ohne Spaltung des Kohlenstoffkernes, ausgeführt war, habe ich diese Reaction auf verschiedene andere aromatische Methylketone ausgedehnt und bin auf Grund der in einer grösseren Anzahl von Untersuchungen festgestellten Thatsachen zu dem

[1]) Ber. 18, 1856.

Schluss gelangt, dass diese Oxydation von aromatischen Methylketonen zu den ihnen entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren durch Permanganat nur dann zu erreichen ist, wenn der aromatische Rest des Ketones in Orthostellung zu der Ketonbindung einen Alkylrest enthält. Wenn ich dieser Gesetzmässigkeit schon vor 4 Jahren[1]), auf Grund der damals vorliegenden Erfahrungen freilich nur in Form einer viel Wahrscheinlichkeit für sich habenden Vermuthung, Ausdruck geben konnte, so hat das Material, welches sich seitdem bei den ununterbrochen und nach verschiedenen Richtungen fortgesetzten Untersuchungen gesammelt hat, durchweg nur die Bestätigung für die allgemeinere Gültigkeit derselben ergeben.

Wie ich in einer vorläufigen Notiz[2]) dann vor etwa 3 Jahren mittheilte, hatte ich Versuche unternehmen lassen, um zu prüfen, ob man unter den analogen Bedingungen auch aus den aromatischen Aethylketonen die entsprechenden β-Ketoncarbonsäuren, aus den aromatischen Propylketonen die γ-Ketoncarbonsäuren etc. durch directe Oxydation erhalten könnte. Und die ersten von Hrn. Fickert mit dem Aethyl-p-Xylylketon angestellten Versuche schienen in der That diese Erwartung zu rechtfertigen — wenigstens insofern, als auch aus diesem Keton bei genügend vorsichtig geleiteter Oxydation unzweifelhaft eine Ketoncarbonsäure gebildet wird. Freilich ist dabei die gleichzeitige Entstehung von p-Xylylcarbonsäure in geringer Menge in Folge weitergehender Oxydation wohl kaum zu vermeiden. Nun stimmten schon die ersten, von Hrn. Fickert ausgeführten Analysen der freien Säure direct sehr genau auf die Formel der p-Xylyl-β-ketoncarbonsäure[3]), und ebenso wurde für die aus Petroläther-Chloroform erhaltenen Krystalle der durch mehrfaches Umkrystallisiren ihrer Salze gereinigten Säure der constante Schmelzpunkt 132° gefunden, so dass wir nicht zögerten, als Hr. Fickert, freilich erst nach mehrfachen vergeblichen Versuchen, auch für

[1]) Ber. 19, 235. [2]) Das. 19, 3183.

[3]) Vergl. das. 19, 3184:

	Gefunden:	Berechnet:
C	68,73	68,75 %
H	6,8	6,25 „

einige Salze gut mit der Berechnung übereinstimmende Zahlen erhalten hatte, — diese Säure als die β-Ketoncarbonsäure des p-Xylols anzusprechen. — Allerdings hatten sich bei der weitaus grösseren Anzahl von Analysen der Salze Resultate ergeben, die nicht gerade auf diese Auffassung hinwiesen; allein da, wie schon gesagt, von vorn herein die Säure nicht rein, sondern stets mit Xylylcarbonsäure gemischt, erhalten wird, und da sie auch, namentlich beim längern Kochen der Lösungen ihrer Salze, gern Zersetzung unter Bildung von Xylylcarbonsäure erleidet, und da alle, bei den Analysen beobachteten Differenzen gerade in dem Sinne ausfielen, in welchem sie durch eine Beimengung dieser Säure zur β-Ketoncarbonsäure hervorgerufen werden müssen, — so musste man ja gerade in diesen abweichenden Analysenresultaten für die gegebene Deutung der Säure eigentlich eher eine Bestätigung, als wie eine Widerlegung erblicken. — Erst als wir später bei der Oxydation des Propyl-p-Xylylketons wohl eine Ketoncarbonsäure, aber bestimmt nicht die erwartete γ-Ketoncarbonsäure, vielmehr eine, in allen ihren Eigenschaften mit der auch aus dem Aethylketon entstandenen Säure unzweifelhaft identische Ketonsäure erhielten — da begannen mir ernstliche Zweifel darüber aufzusteigen, ob die Auffassung dieser Säure als einer β-Ketoncarbonsäure die richtige sein möchte, ob dieselbe nicht vielmehr die von mir und Wollner[1]) aus dem Methyl-p-Xylylketon dargestellte p-Xylyl-α-Ketoncarbonsäure wäre. Und diese Zweifel mussten sofort erheblich an Raum gewinnen, insofern sich mittlerweile bei der fortgesetzten Untersuchung nicht nur der von Fickert aus dem Aethyl-p-Xylylketon, sondern auch aus andern Aethylketonen gewonnenen Säuren — zunächst bei dem Studium der aus ihnen durch Reduction entstehenden Oxysäuren etc. — eine Anzahl von weiteren Thatsachen herausgestellt hatte, welche geradezu die Auffassung der betreffenden Säuren als α-Ketoncarbonsäuren heischen, um eine befriedigende und verständliche Erklärung zu finden. — Seit jener Zeit habe ich bis heute an einer ganzen Reihe verschiedener gemischter fett-aromatischer Ketone in Gemeinschaft

[1]) Ber. 18, 1859.

mit einer Anzahl meiner Schüler diese Frage verfolgt; und bin dabei mit aller Bestimmtheit und wie ich glaube einwandsfrei zu dem Resultat gekommen, dass für die Oxydation der gemischten fett-aromatischen Ketone mit Kaliumpermanganat das folgende allgemeine Gesetz gilt:

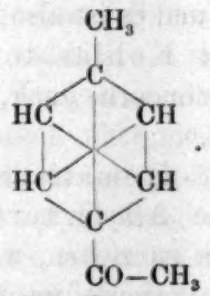
„Wenn diese Ketone in dem aromatischen Kohlenwasserstoffrest die oben präcisirte Bedingung erfüllen, nämlich in Orthostellung zur Ketonbindung am Benzolkern einen Alkylrest angelagert enthalten, dann können dieselben unter den geeigneten Umständen zu Ketoncarbonsäuren oxydirt werden; aber es entstehen dabei immer nur α-Ketoncarbonsäuren, und es ist also für diese Oxydation nicht nur einerlei, wie viel Kohlenstoffatome der fette Ketonalkylrest enthält, sondern auch, ob er primärer oder secundärer Natur ist."

Fett-aromatische Ketone, deren an den Carbonylrest gebundene Alkyle tertiärer Natur sind, in unsere Untersuchungen zu ziehen, waren wir bisher noch nicht im Stande, und ebenso muss im Augenblick die im Ganzen recht nahe liegende Frage noch unberührt bleiben, ob nicht gewisse in das Ketonmolekül für Wasserstoff eingeführte Substituenten, wie in anderen Fällen, so auch hier vermögen, den mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Ketonalkylresten eine grössere Beständigkeit zu verleihen und durch deren einfache Oxydation ohne Abspaltung von Kohlensäure die Entstehung von β-, γ-, etc.-Ketoncarbonsäuren zu ermöglichen.

Ein gewisses Interesse nach einer anderen Seite hin bietet die im Verlauf unserer Untersuchungen festgestellte Thatsache, dass sich von allen denjenigen aromatischen Methylketonen, deren Oxydation zu den entsprechenden Ketoncarbonsäuren mittelst Permanganat gelingt, ganz allgemein Condensationsprodukte nicht erhalten lassen. Diejenigen aromatischen Methylketone dagegen, welche eine directe Oxydation zu Ketoncarbonsäuren nicht gestatten, fallen, so weit unsere Beobachtungen reichen, leicht einer Condensation anheim. Freilich dürften unsere bis heute noch recht geringen Erfahrungen in dieser Beziehung doch genügen, um erkennen zu lassen, dass für diese Condensationsvorgänge wohl noch

andere Umstände als wesentlich mit in Betracht zu ziehen sind. Ausser dem einfachsten Methylketon der aromatischen Reihe, dem Acetophenon, von dem ich schon früher mit Strommenger[1]) nachgewiesen habe, dass es durch Permanganat unter keinen Umständen zur Glyoxylsäure oxydirt werden kann, haben wir von seinen am Benzolkern alkylirten Derivaten, soweit dieselben einen Alkylrest in Orthostellung zur Ketonbindung nicht enthalten, wesentlich diejenigen beiden eingehender studirt, von denen das Eine aus dem Toluol, das Andere aus dem o-Xylol mittelst der Aluminiumchloridreaction erhalten wird.

I. Methyl-Tolyl-Keton:
(p-Aceto-Toluon.)



(Nach Untersuchungen von H. Riedel.[2])

Das p-Methylphenyl-Methylketon[3]) ist ein farbloses, stark lichtbrechendes, leicht bewegliches Oel von angenehmem, an Nitrobenzol erinnerndem Geruch. Es siedet constant bei 222° (uncorr.) und erstarrt noch nicht bei —20°; sein spec. Gewicht wurde bei 13° zu 1,013 bestimmt. In Wasser so gut wie unlöslich, mischt es sich mit Alkohol, Aether, Benzol etc. in allen Verhältnissen. Mit ungespannten Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig; mit sauren schwefligsauren Alkalisalzen liess sich eine krystallisirte Verbindung nicht erhalten.

Die Dampfdichte wurde zu 4,65 (auf Luft), oder 134,2 (auf Wasserstoff) gefunden: berechnet 4,65, resp. 134.

Die Analyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,60	80,47 %
H	7,46	7,81 „

[1]) Ber. 19, 230.

[2]) Das. 234. Vergl. Riedel, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1886.

[3]) Diese Art der Bezeichnung wird wohl die beste sein, um auch für die, mehr Alkylreste am Benzol führenden, complicirteren Ketone die Stellungsbeziehungen bestimmt ausdrücken zu können.

Die Ausbeuten an reinem Keton betragen bis zu 50% von der sich aus dem in Reaction gebrachten Acetylchlorid theoretisch berechnenden Menge. Der ziemlich auffallende Verlust rührt daher, dass sich eine zugleich mit der Reaction selbst erfolgende Condensation, wie es scheint, nicht vermeiden lässt. Wird die Aluminiumchloridreaction unvorsichtig geleitet, so erhält man fast ausschliesslich höher, über 300°, siedende Produkte in Form von dickflüssigen, gelben Oelen, aus denen vor der Hand ein einheitlicher, definirbarer Körper nicht isolirt werden konnte. Die mit einem verschiedentlich raffinirten Produkt ausgeführten Analysen führten annähernd zu Zahlen[1]), welche auf eine Condensation von 4 Mol. Keton unter Austritt von 3 Mol. Wasser hindeuten. Ein krystallisirtes Produkt konnte weder durch Schwefelsäure, noch durch Kali daraus gewonnen werden, durch Erwärmen mit Kali entsteht ein asphaltartiges hartes Harz.

Aus dem reinen Keton entstehen bei der Oxydation — nicht nur mit Salpetersäure der verschiedensten Concentration, sondern auch mit Chromsäure und Permanganat — nur Terephtalsäure und p-Toluylsäure. Auch Wasserstoffsuperoxyd liefert nur die letztere Säure. Eine quantitative Bestimmung der aus einer gewogenen Menge Keton mit Chromsäure erhaltenen Terephtalsäure ist schon früher (a. a. O.) mitgetheilt; sie lässt keinen Zweifel daran, dass in unserm Präparat die reine Paraverbindung vorliegt.

Nachdem es durch unsere Versuche somit constatirt war, dass es nicht möglich ist, durch directe Oxydation aus dem Keton die p-Tolylglyoxylsäure zu erhalten, suchten wir auf einem Umwege, etwa über ein gebromtes Derivat des Ketons, zu der damals noch nicht von Kroseberg[2]) untersuchten Säure zu gelangen.

Dibrommethyl-p-Tolyl-Keton: $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr_2$. Diese Verbindung entsteht sehr leicht unter ziemlich starker Wärmeentwicklung, wenn man in die Schwefelkohlenstofflösung des Ketons Brom einträgt. Wendet man gleiche Moleküle Brom und Keton an, so bleibt die Hälfte des letzteren un-

[1]) Gefunden: 88,8% und 88,67% C und 8,3%, resp. 8,36% H.

[2]) Ber. 20, 2048.

verändert — ein Monobromderivat entsteht nicht; wendet man mehr als 2 Mol. Brom an, so dampft der Ueberschuss desselben beim Erwärmen der Reactionsflüssigkeit ohne jede weitere Einwirkung ab. — Das Dibromketon krystallisirt aus Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in schönen, farblosen Krystallblättchen, welche bei 97° (uncorr.) schmelzen und nicht sublimirbar sind.

	Berechnet:	Gefunden:
Br	42,5	42,3 %—42,5 %.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Dibromid quantitativ p-Toluylsäure, resp. Terephtalsäure, aber alle Bemühungen, die Oxydation auf die Bildung von Ketoncarbonsäure zu beschränken, blieben auch bei Anwendung der verschiedenen Oxydationsmittel ohne Erfolg.

Von alkoholischer Kalilösung werden dem Dibromketon gleichfalls beide Bromatome leicht entzogen und, da für diese durch das Ergebniss der Oxydation die Stellung im Ketonmethyl zweifellos nachgewiesen ist, so ist als Produkt dieser Reaction der Aldehyd der p-Tolylketoncarbonsäure oder ein Polymeres desselben zu erwarten. — In der That erhält man mit Leichtigkeit in vortrefflicher Ausbeute einen aus Alkohol in kleinen, warzenförmigen Aggregaten krystallisirenden Körper, der in farblosen Nadeln sublimirt und bei 170° (uncorr.) schmilzt. Derselbe hat auch, wie die folgende Analyse beweist, die Zusammensetzung des erwarteten Tolylketonaldehydes:

$$CH_3 . C_6H_4 . CO . CH . O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	72,9	72,8 %
H	5,4	5,61 „ .

Ihren Eigenschaften, namentlich ihrer Beständigkeit nach aber scheint diese Verbindung ein Polymerisationsprodukt des Aldehydes zu sein. Wir haben uns vor der Hand nur mit der Oxydation derselben eingehender beschäftigt, jedoch auch mit diesem Präparat ist es uns nicht gelungen, andere Produkte als p-Toluylsäure und Terephtalsäure dabei zu erhalten.

Methyl-p-Tolylacetoxim: $CH_3.C_6H_4.(CNOH).CH_3$, scheidet sich, in der gewöhnlichen Weise dargestellt, beim Eindampfen der wässrig-alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad als gelbes Oel ab, das beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose, in dickerer Masse gelbliche, sechsseitige Tafeln, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind und bei 88° (uncorr.) schmelzen.

Methyl-pTolylketonphenylhydrazid:

$$CH_3.C_6H_4.(C.N_2.HC_6H_5).CH_3,$$

bildet sich sehr leicht durch Erwärmen der Componenten für sich, oder in alkoholischer Lösung, und krystallisirt in schönen, glänzenden, farblosen Prismen, die bei 95° (uncorr.) schmelzen. Die Verbindung ist sehr wenig beständig und verwandelt sich beim Aufbewahren bald in eine rothe, harzige Masse.

Methyl-p-Tolyl-Pinakon: $\begin{matrix} CH_3.C_6H_4.COH.CH_3 \\ | \\ CH_3.C_6H_4.COH.CH_3 \end{matrix}$.

Im Gegensatz zu den meisten, bis jetzt genauer untersuchten, alkylirten Acetophenonen wird das Methyl-p-Tolylketon durch Natriumamalgam leicht in sein Pinakon übergeführt. Trägt man nach der von Klippel[1]) gegebenen Vorschrift in die Lösung des Ketons im 10fachen Volum 70 procent. Alkohols 5 procent. Natriumamalgam in kleinen Mengen ein, so färbt sich die Flüssigkeit bald gelb, wird allmählich bei fortgesetztem Zusatz des Amalgams intensiv roth, um dann allmählich wieder heller, schliesslich farblos zu werden. Wenn dieser Punkt erreicht ist, hat auch die Reaction ihr Ende erreicht. Man säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und scheidet durch Zusatz der nöthigen Menge Wasser das Pinakon als schwach gelb gefärbtes Oel ab. Dieses erstarrt allmählich und krystallisirt aus Alkohol, in dem es ebenso wie in Aether und Chloroform äusserst leicht löslich ist, in grossen, hexagonalen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 90° (uncorr.) liegt. Das Pinakon ist nicht unzersetzt sublimirbar.

[1]) C. Klippel: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1881.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,0	79,8 %
H	8,1	8,38 „ .

Durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge und Zinkstaub den secundären Alkohol, das

Methyl-p-Tolyl-Carbinol: $CH_3.C_6H_4.(CH.OH).CH_3$,

zu erhalten, scheint ebenso grosse Schwierigkeiten zu bieten, wie die Erreichung dieses Zieles durch Reduction mit Zink und Salzsäure; in beiden Fällen resultiren gelbe, ölige Produkte, die erst bei 300° und höher sieden. Spricht schon diese Eigenschaft mehr für ein Condensationsprodukt als für ein einfaches Reductionsprodukt, so stimmen damit auch bis zu einem gewissen Grad die bei einigen vorläufigen Analysen erhaltenen Ergebnisse überein. — Mit eingehenderen Untersuchungen in dieser Richtung haben wir uns jedoch nicht weiter befasst, und es mag nur noch erwähnt sein, dass bei der Destillation des Ketons mit Zinkstaub ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten wird, welches nach verschiedener Reinigung ein von 120°—180° siedendes, farbloses Oel ergiebt, aus dem aber das als Hauptprodukt zu erwartende p-Aethyltoluol (Siedep. 160°) nicht isolirt werden kann. Dagegen lässt sich dieser Kohlenwasserwasserstoff durch Reduction mit Jodwasserstoff unter den geeigneten Bedingungen (s. weiter unten) aus dem Keton rein erhalten.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist das Methyl-p-Tolylketon der Condensation fähig, und zwar ist es uns gelungen, zwei verschiedene Condensationsprodukte zu erhalten. Das eine entsteht durch die Einwirkung von Schwefelsäure, das andere durch die von Salzsäure.

In englischer Schwefelsäure, wie in reinem Schwefelsäurehydrat löst sich das Keton leicht auf, wird aber, wenn man nicht erwärmt, auch nach längerem Stehen unverändert durch Wasser aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Erwärmt man aber, so tritt schon gegen 70° plötzlich eine energische Reaction ein, in Folge deren unter lebhaftem Aufbrausen weisse Nadeln in geringer Menge in den Hals des Reactionsgefässes sublimiren; jedoch nur, wenn man vorsichtig in dem Moment des Eintretens der Einwirkung dieselbe mässigt, und

auch dann nur, wenn man mit verhältnissmässig kleinen Mengen auf einmal arbeitet, kann man einigermassen, doch immer noch recht kleine Ausbeuten an diesem Produkt gewinnen. Unterbricht man das Erwärmen nicht zur rechten Zeit, so entwickelt sich Schwefeldioxyd, und die ganze Masse verkohlt zu einer glänzenden, leichten Kohle, aus der sich durch Lösungsmittel nichts mehr gewinnen lässt. — Den Analysen nach ist die erhaltene Verbindung aus drei Molekülen Keton durch Austritt von zwei Molekülen Wasser gebildet, und also zu bezeichnen als das

Phoron des Methyl-p-Tolylketons: $C_{27}H_{26}O$.

Die vollkommen farblosen, glänzenden, ziemlich grossen Krystallnadeln sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol etc.; sie schmelzen bei 168° (uncorr.), sublimiren leicht und verbrennen mit hell leuchtender Flamme.

	Berechnet:	Gefunden:
C	88,52	88,21 %
H	7,1	7,47 „.

Die Untersuchung dieser in mancher Hinsicht ein besonderes Interesse bietenden Verbindung wird fortgesetzt.

Tritolylbenzol: $C_6H_3.(C_7H_7)_3$.

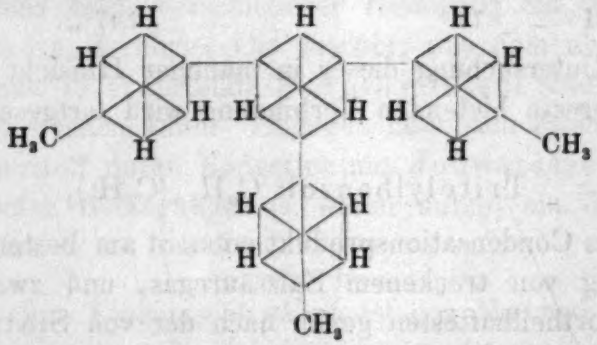
Dieses Condensationsprodukt entsteht am besten unter der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas, und zwar verfährt man am vortheilhaftesten genau nach der von Siatz[1]) für die Darstellung des Triphenylbenzols aus Acetophenon gegebenen Vorschrift: Freilich erfordert nach dieser Methode eine Darstellung jedenfalls eine Zeit von 3—4, unter Umständen aber auch von 6—8 Wochen, dem gegenüber sind die Ausbeuten jedoch bei sorgfältigem Arbeiten entsprechend günstig. — Man erhält nach etwa zweiwöchentlichem täglichen Einleiten von Salzsäuregas eine zähflüssige, dunkelbraune, fast schwarze Masse, welche je nachdem bald nach kürzerer, bald erst nach längerer Zeit des ruhigen Stehens zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Auswaschen mit kaltem Alkohol, in welchem die Krystalle kaum löslich sind, entfernt man den grössten

[1]) Siatz: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1881.

Theil der harzigen, braunen Produkte und erhält dann das Tritolylbenzol am besten durch Umkrystallisiren aus Chloroform leicht rein, und zwar aus diesem Lösungsmittel in schönen, weissen Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem Filz zusammenlegen. Aus heissem Alkohol, wie aus Aceton krystallisirt die Verbindung in Blättchen. Beide Formen schmelzen bei 171° (uncorr.) und erleiden beim weiteren Erhitzen gegen 220° Zersetzung. Das Tritolylbenzol ist also nicht sublimirbar, daher musste von einer Dampfdichtebestimmung Abstand genommen werden. — Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet:	Gefunden:
C	93,11	93,20 %
H	6,89	7,04 „

Ihrer Entstehung nach ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass unserer Verbindung die Structur des symmetrischen Tri-p-Tolylbenzols zukommt, wie sie in folgendem Schema ihren Ausdruck findet:



Ueber eine Anzahl von Derivaten des Tritolylbenzols, welche ich später in Gemeinschaft mit Herrn Hof[1]) dargestellt und untersucht habe, sei in Kürze das Folgende zusammengestellt.

Tribrom-tri-p-tolylbenzol ist das einzige Produkt der Einwirkung von Brom, das wir isoliren konnten. Man erhält es am besten, wenn man die berechneten Mengen Brom und Kohlenwasserstoff in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte zusammenbringt und sich selbst überlässt, so dass der Schwefelkohlenstoff langsam verdunstet. Die Umsetzung beginnt unter

[1]) Carl Hof: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

Braunfärbung in der Kälte sofort, und nach einigen Tagen findet sich ein fast schwarzer harziger Rückstand, von Krystallen durchzogen. Durch Auswaschen mit Aether können die dunklen, schmierigen Produkte leicht entfernt werden und nach dem nöthigen Umkrystallisiren, am besten aus Schwefelkohlenstoff, wird die Bromverbindung in farblosen, verfilzten Nadeln erhalten, die bei 212° (uncorr.) schmelzen. Lässt man Brom in der Wärme einwirken, so erhält man in geringerer Menge nur dieselbe Substanz, wenn nicht Alles verharzt. Das Tribromtritolylbenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

	Berechnet für $C_{27}H_{21}Br_3$:	Gefunden:
Br	41,0	39,4 %.

Trinitro-tritolylbenzol. Auch diese Verbindung ist das einzige Produkt der Nitrirung, welches wir erhalten konnten. Man löst den Kohlenwasserstoff in der vierfachen Menge kalter rauchender Salpetersäure und lässt unter gutem Kühlen etwa eine halbe Stunde stehen. Beim Eingiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser scheiden sich gelbe Flocken ab, die nach dem Trocknen ein zartes, canariengelbes Pulver bilden. Dieses löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton etc., wird aber aus allen diesen Lösungsmitteln nur als krystallinisches Pulver erhalten, das sich erst unter dem Mikroskop als aus meist schön ausgebildeten Würfeln bestehend zu erkennen giebt. — Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen beginnt das Nitroprodukt etwa bei 160° sich dunkel zu färben, bläht sich dann auf und schmilzt unter Zersetzung. — Die Analysen führen zu der Formel:

$$C_{27}H_{21}(NO_2)_3.$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,08	66,89 %
H	4,34	4,51 „
N	8,69	8,56 „.

Benzoltribenzoësäure: $C_6H_3.(C_6H_4.CO_2H)_3$.

In Eisessiglösung wird das Tritolylbenzol von Chromsäure erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade angegriffen, dann aber erfolgt vollständige Oxydation, wenigstens konnte eine organische Säure als Oxydationsprodukt nicht erhalten werden. —

Von Kaliumpermanganat wird das Tritolylbenzol ausserordentlich schwer oxydirt, und nach wochenlangem Kochen waren eigentlich nur Spuren einer Säure gebildet, so dass von 3 Grm. des Kohlenwasserstoffs, welche zu dieser Reaction verwendet waren, eben nur so viel rein erhalten werden konnte, um ihre Identität mit der bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehenden Säure nachzuweisen. —

Am besten gelingt die Oxydation, wie in so vielen ähnlichen Fällen, wenn man als Oxydationsmittel verdünnte Salpetersäure[1]) vom spec. Gew. 1,1 anwendet und den Kohlenwasserstoff mit der fünf- bis sechsfachen Menge dieser Säure im geschlossenen Rohr einige Stunden lang auf 160°—180° erhitzt. Die Ausbeute ist in diesem Falle eine fast quantitative; man erhält die Benzoltribenzoësäure in den erkalteten Röhren in Form von dichten, gelben Krusten ohne eigentliches krystallinisches Gefüge. In Ammoniak löst sich diese rohe Säure mit braunrother Farbe und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure als dichter, gelblicher Niederschlag wieder ausgeschieden. Die Säure löst sich am leichtesten in Alkohol, schwerer in Aether oder Chloroform und ist unlöslich in Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie ein schwach gelbes, fast farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop aus hübschen, säulenförmigen Krystallen bestehend erscheint. Beim Erhitzen beginnt sie bei 280° zu sublimiren, ohne zu schmelzen. Das Sublimat ist unveränderte Säure und es besteht aus einem Haufwerk schöner, weisser Nadeln, die auch wieder einen Schmelzpunkt nicht zeigen.

	Berechnet für $C_6H_3.(C_7H_5O_2)_3$:	Gefunden:
C	73,96	73,68 %
H	4,11	4,24 „

Die Säure charakterisirt sich als dreibasische Säure dadurch, dass sie mit den Alkalien drei Reihen von Salzen bildet:

Das neutrale Kaliumsalz: $C_6H_3.(C_6H_5.CO_2K)_3$, ist

[1]) Zur Beseitigung irrthümlicher Angaben sei hier bemerkt, dass diese Art der Oxydation zuerst von mir eingeführt und im Jahre 1882 (Ber. 15, 320) angegeben ist.

leicht löslich in Wasser und Alkohol und hinterbleibt beim Eindunsten als undeutliche Krystallmasse.

Das einfach saure Kaliumsalz:

$$C_6H_3.(C_6H_5.CO_2H).(C_6H_5.CO_2K)_2,$$

hinterbleibt aus der alkoholischen Lösung beim Eindunsten derselben im Exsiccator als gelbliches, kaum krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Das zweifach saure Kaliumsalz:

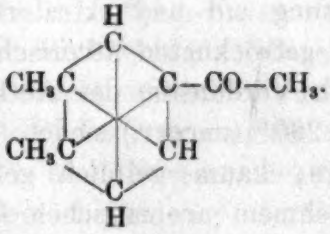
$$C_6H_3.(C_6H_5.CO_2H)_2.(C_6H_5.CO_2K),$$

ist ebenfalls in Wasser nur schwer löslich.

Das neutrale Ammoniumsalz bildet gelbe Krystallkrusten, unter dem Mikroskop als aus Würfeln gebildet erscheinend, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Salze der alkalischen Erden, sowie der Schwermetalle, sind in Wasser unlöslich und fallen bei ihrer Darstellung durch doppelte Umsetzung aus den Lösungen der Alkalisalze als unkrystallinische Pulver aus.

II. Methyl-o-Xylylketon: (p-Aceto-o-Xylon.)



(Nach Untersuchungen von O. Claussen.[1])

Das o-Xylyl-Methylketon ist eine leicht bewegliche, farblose und stark lichtbrechende Flüssigkeit von ölartiger Consistenz. Es siedet constant bei 243° (uncorr.), besitzt einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, ist unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurweise flüchtig. Durch längeres Stehenlassen im Eisschrank konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden. Bei längerem Stehen am Lichte färbt es sich allmählich dunkler, besonders schnell, wenn es mit Spuren anderer Substanzen verunreinigt ist.

Die Elementaranalyse des Ketons ergab folgende Zahlen:

---

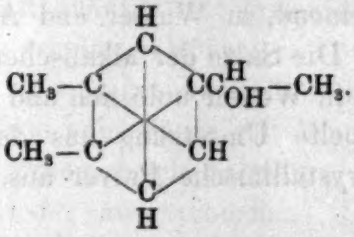
[1]) Otto Claussen: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1887.

	Berechnet:	Gefunden:
C	81,08	80,97 %
H	8,16	8,38 „ .

Das Methyl-o-Xylylketoxim krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln und Säulen, deren Schmelzp. zu 89°—90° (uncorr.) bestimmt wurde.

Das Methyl-o-Xylylketophenylhydrazid bildet glänzende, farblose Krystalle, die bei 113° (uncorr.) schmelzen, aber ungemein schnell und leicht unter Braunfärbung auch im geschlossenen Gefäss sich verändern.

Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilösung entsteht aus dem Keton der secundäre Alkohol, das

o-Xylyl-methyl-carbinol: 

Nach beendigter Reduction dampft man die alkoholische Lösung ein und extrahirt den Rückstand mit Aether. Aus der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt der Alkohol nach Verdunsten des Aethers als Oel, welches zwischen 255° bis 260° (uncorr.) siedet. Im gereinigten Zustand ist er eine klare, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit von nicht unangenehmem aromatischen Geruch. Durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure wird aus dem Alkohol das Keton wieder erhalten. Uebrigens scheint der Alkohol beim längeren Stehen krystallinisch zu erstarren.

Durch Reduction mit Jodwasserstoff, d. h. durch Kochen mit Jod, Phosphor und Wasser am Rückflusskühler wird leicht das entsprechende (1.2)Dimethyl(4)Aethyl-Benzol erhalten.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}$:	Gefunden:
C	89,55	89,43 %
H	10,45	10,54 „ .

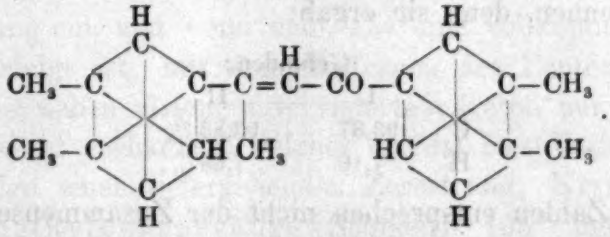
Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gelingt es auf keine Weise, die entsprechende o-Xylyl-p-glyoxylsäure zu erhalten. Auch beim Arbeiten unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmassregeln (grosse Verdünnung der Per-

manganatlösung bis zu 1 auf 500 — Einhalten niederer Temperatur — Vermeiden eines Ueberschusses des Oxydationsmittels) entsteht stets, während ein Theil des Ketons unverändert bleibt, nur m-p-Dimethylbenzoësäure, die sogen. Paraxylylsäure, die sich durch ihren Schmelzp. 163° (uncorr.) sofort charakerisirte. Die Elementaranalyse der Säure ergab:

	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	72,0	72,06 %
H	6,66	6,54 „ .

Mit der Feststellung dieser Paraxylylsäure ist übrigens die Structur des o-Xylyl-Methylketons, wie sie oben gegeben ist, einwandfrei dahin nachgewiesen, dass die Acetylgruppe bei der Ketonbildung für das zu einer Methylgruppe des o-Xylols paraständige Wasserstoffatom eingetreten ist. — Zugleich sei bei dieser Gelegenheit hervorgehoben, dass bei der von uns angewendeten Methode[1]) der Ketonisirung immer nur dieses eine Keton des Xylols erhalten wird.

Was die Condensation des Methyl-o-Xylyl-p-Ketons anbetrifft, so ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, dieselbe zum Trixylylbenzol zu führen; vielmehr entsteht, wie es scheint, immer nur das dem Mesityloxyd entsprechende, aus 2 Mol. Keton durch Austritt von 1 Mol. Wasser sich ableitende Produkt: $C_{20}H_{22}O$, oder aufgelöst wohl:



Leitet man in reines, trockenes o-Xylyl-Methylketon trocknes Salzsäuregas unter mässiger Erwärmung, so nimmt das Keton schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit tiefbraune Farbe an. Unterbricht man dann (etwa nach einer halben Stunde des Einleitens) die Reaction und lässt das Einwirkungsprodukt an einem mässig warmen Ort steht, so erstarrt das-

[1]) Vergl. Claus u. Wollner: Ber. 18, 1856.

selbe nach einigen Tagen zu einer festen Krystallmasse. Nach dem Reinigen durch Abpressen, Umkrystallisiren etc. resultiren schliesslich schwach gelbliche, fast farblose Krystallnadeln, welche in Aether leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Sie schmelzen constant bei 113° (uncorr.) und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O$:	Gefunden:
C	86,31	85,98 %
H	7,91	7,83 „.

Obgleich die Condensation des Ketons zu diesem Produkt, dessen eingehendere Untersuchung von Hrn. Uffelmann fortgesetzt wird, so auffallend leicht erfolgt, scheint es nicht zu gelingen, durch längeres und wiederholtes Einwirken von Salzsäuregas ein anderes, höheres Condensationsprodukt — in Analogie zum Phoron oder Mesitylen — zu erhalten. In einer Reihe von Versuchen, die unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt wurden, haben wir immer nur dasselbe Produkt erhalten. Nur ein einziges Mal erhielten wir daneben, aber in sehr geringen Mengen, einen zweiten Körper, der in heissem Alkohol und in kaltem Aether äusserst schwer löslich ist und daher leicht isolirt werden konnte. Er krystallisirt aus heisser, ätherischer Lösung beim Erkalten in farblosen, feinen, seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt 173° (uncorr.) ist.

Die Analyse liess dieses Produkt als einen Kohlenwasserstoff erkennen, denn sie ergab:

	Gefunden:	
	I.	II.
C	93,87	93,83 %
H	7,10	7,66 „.

Die Zahlen entsprechen nicht der Zusammensetzung eines Trixylylbenzols, denn dessen Formel: $C_6H_3.(C_8H_9)_3 = C_{30}H_{30}$, erfordert:

$$C = 92{,}29\,\% \text{ und } H = 7{,}71\,\%;$$

diese Zahlen weisen vielmehr auf einen kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoff hin, wie etwa:

Triphenylbenzol mit . . . 94,12 % C;
Diphenyltolylbenzol mit . . 93,75 „ C;
Diphenylxylylbenzol mit . . 93,42 „ C.

Uebrigens ist die Bildung eines von den aufgeführten Kohlenwasserstoffen oder eines ähnlich zusammengesetzten gar nicht so sehr unwahrscheinlich, da es ja festgestellt ist, dass unter Umständen bei der Aluminiumchloridreaction der Vorgang auch im entgegengesetzten Sinne verlaufen, das heisst in einer Abspaltung von Alkylresten bestehen und so zu einfacheren Produkten führen kann. Dass wir nur einmal, also nur von einer einzigen Darstellung, dieses Produkt erhalte konnten, spricht entschieden zu Gunsten dieser Erklärung, und auch der oben erwähnte Schmelzp. 173° — Triphenylbenzol schmilzt bei 170°, Tritolylbenzol bei 171° — würde mit dieser Auffassung übereinstimmen.

Wie ungemein leicht übrigens das dem Mesityloxyd entsprechende Condensationsprodukt aus dem o-Xylyl-Methylketon sich bildet, geht aus der Thatsache hervor, dass bei einem Versuch, in welchem wässrige Salzsäure mit dem Keton genau nach der von Würtz[1]) zur Darstellung des Aldols aus dem Aldehyd gegebenen Vorschrift zusammengebracht und das Gemisch einige Zeit in der Kälte sich selbst überlassen war, nicht unbeträchtliche Mengen der bei 113° schmelzenden Krystalle entstanden waren.

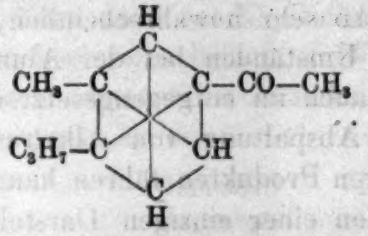
Ein Versuch, durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd eine Condensation zu erreichen, gab durchaus negatives Resultat. Beim Erwärmen tritt sofort lebhafte Reaction unter Braunfärbung ein, und wenn man, ehe eine vollkommene Verharzung erfolgt ist, mit dem Eintragen des Pentoxydes abbricht, so ist neben vielem unverändertem Keton nur ein harzartiges Produkt vorhanden, welches bei der Destillation, offenbar in Folge einer tiefergehenden Zersetzung, Krystalle von m-p-Dimethylbenzoësäure (Schmelzp. 163°) liefert.

Im Anschluss an die beiden im Vorstehenden beschriebenen Ketone möchte ich vorläufig bemerken, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Raps kürzlich ein drittes aromatisches Methylketon dargestellt habe, welches von den am Benzolkern

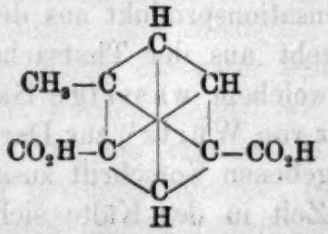
[1]) Compt. rend. 74, 1361. (1872.)

angelagerten Seitenketten keine in Orthostellung zu der Ketonstellung enthält. Es ist das

o-Cymyl-Methylketon:



Dieses aus dem o-Cymol nach der gewöhnlichen Methode dargestellte Keton ist eine bei 256°—260° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, welche sich unter keinen Umständen durch Kaliumpermanganat zu der Ketoncarbonsäure oxydiren lässt, sondern wohl die o-Cymylcarbonsäure, resp. durch weitergehende Oxydation die (4) Methylisophtalsäure der Structur:



liefert, welche auch bei der Oxydation des Ketons mit verdünnter Salpetersäure gebildet wird. — Eingehendere Angaben sollen zunächst der Dissertation des Hrn. Raps vorbehalten bleiben.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

Ueber künstlichen Silberwismuthglanz;

von

R. Schneider.

Vor längerer Zeit hat Rammelsberg[1]) ein Wismutherz untersucht, das, begleitet von Fahlerz, Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende und Quarz, auf der Grube Mathilda bei Morococha (Peru) in derben grauen Massen vorkommt. Die damit angestellten Analysen ergaben abzüglich einer Beimengung von Bleiglanz, die in den verschiedenen Proben zwischen 2,98% und 9,24%

[1]) Berl. Acad. 1876, 700; auch JB. 1876, S. 1224.

schwankte, Zahlen, die auf die Formel $AgBiS_2 = Ag_2S, Bi_2S_3$ führen.

Dieser Zusammensetzung nach stellt sich das Erz als die dem Silberantimonglanz (Miargyrit) analoge Wismuthverbindung dar, und demgemäss ist demselben der Name Silberwismuthglanz beigelegt worden.

Im reinen und krystallisirten oder auch nur im krystallinischen Zustande hat man das Erz bisher nirgends angetroffen.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, lässt sich der Silberwismuthglanz ohne erhebliche Schwierigkeit auf künstlichem Wege darstellen und zwar im völlig reinen Zustande, ausgestattet zugleich mit allen den äusseren Eigenschaften, die den sogenannten „Glanzen“ des Mineralreichs zuzukommen pflegen.

Wie bei der Darstellung von künstlichem Kupferwismuthglanz[1]), so ist auch bei den hier in Rede stehenden Versuchen vom *Kalium-Wismuthsulfid* = K_2S, Bi_2S_3 ·ausgegangen worden. Während aber dies Sulfosalz bei der Einwirkung einer schwach ammoniakalischen Kupferchlorürlösung nicht ohne Weiteres in die entsprechende Kupferverbindung umgewandelt wurde, vielmehr das zuerst erhaltene Reactionsprodukt einer — wenn auch nur einfachen — Nachbehandlung bedurfte, um vollständig in Cu_2S, Bi_2S_3 übergeführt zu werden, nimmt die Reaction bei Anwendung einer Silberlösung von geeigneter Beschaffenheit — die Beobachtung gewisser, leicht einzuhaltender Cautelen vorausgesetzt — einen nahezu glatten Verlauf, welcher in der einfachen Gleichung:

$$K_2S, Bi_2S_3 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2S, Bi_2S_3$$

seinen formularischen Ausdruck findet.

Bevor indess auf das hierbei angewandte Verfahren des Näheren eingegangen wird, mag zur Begründung desselben die folgende Bemerkung Platz greifen.

Es ist, wenn nicht die Regel, so doch mindestens ein sehr häufiger Fall, dass, wenn ein Metall ein anderes Metall aus dessen Lösung von bestimmter Reaction regulinisch fällt, auch das Sulfuret des ersteren auf die Lösung des letzteren bei gleicher Reaction derselben fällend einwirkt und zwar so,

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 564.

dass das gelöste Metall als Sulfuret gefällt wird, während das dem fällenden Sulfuret entsprechende Oxyd als Oxysalz in Lösung tritt. Ebenso pflegt, wenn ein Metall in der Lösung eines anderen keine Fällung hervorbringt, auch das entsprechende Sulfuret in derselben Lösung ceteris paribus keine fällende Wirkung auszuüben.

Da nun nach den auf genaue Versuche gestützten, älteren Angaben von Fischer[1]) *wohl aus einer neutralen* (wässrigen wie alkoholischen) Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, dagegen *nicht aus einer ammoniakalischen* Lösung dieses Salzes das Silber durch Wismuth gefällt wird, so lag die Vermuthung nahe, dass auch Schwefelwismuth nur aus einer neutralen, nicht aber aus einer ammoniakalischen Silberlösung Schwefelsilber fällen werde.

Der Versuch hat diese Vermuthung im Wesentlichen als zutreffend erwiesen.

Versuch I.

Feingeriebenes Schwefelwismuth (beiläufig 0,650 Grm.), in einem dicht verschliessbaren Gefässe 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln mit 50 Ccm. einer einprocentigen, *schwach ammoniakalischen* Lösung von salpetersaurem Silberoxyd behandelt, erfuhr dabei äusserlich keinerlei bemerkbare Veränderung: Farbe und Volumen der Substanz blieben dieselben und auch in der Flüssigkeit, die sich, sobald das Schütteln unterbrochen wurde, schnell vollkommen klärte, zeigte sich Nichts, woraus auf eine beginnende Zersetzung hätte geschlossen werden können.

Der nach 24 Stunden abfiltrirte und völlig ausgewaschene Rückstand hatte noch ganz das äussere Ansehen des angewandten Schwefelwismuths und besass auch noch nahezu dessen Gewicht, denn die beobachtete Zunahme betrug kaum 0,003 Grm.; durch Salpetersäure zersetzt, gab derselbe eine Lösung, aus welcher durch Salzsäure nur 0,007 Grm. Chlorsilber gefällt wurden. — Damit dürfte zur Genüge bewiesen sein, dass durch Schwefelwismuth aus ammoniakalischer Silberlösung *Schwefelsilber*, wenn auch in Spuren, so doch *in belangreicher Menge nicht gefällt* wird.

[1]) Pogg. Ann. 6, 43; auch Gmelin, Handbuch 3, 599 u. 633.

Versuch II.

Bei einer ganz ähnlichen Behandlung der gleichen Menge von Schwefelwismuth mit 50 Ccm. einer einprocentigen *neutralen* Lösung von Silbernitrat trat schon nach kurzer Berührung eine auffallende Veränderung ein: das Anfangs dichte schwarzgraue Pulver erfuhr unter bedeutender Vergrösserung seines Volumens eine eigenthümliche Auflockerung und erschien, nachdem es sich in der Ruhe aus der vorübergehend weisslich getrübten Flüssigkeit zu Boden gesenkt hatte, hellaschgrau und (schon für das unbewaffnete Auge) ungleichmässig. Die mikroskopische Betrachtung liess denn auch unschwer erkennen, dass demselben zahllose haarfeine, seidenglänzende Krystallnadeln von basischem Wismuthnitrat beigemengt waren, durch deren Zwischenlagerung offenbar jene Volumvergrösserung und Auflockerung der Masse bedingt war.

Es erklären sich diese Erscheinungen einfach daraus, dass beim Zusammentreffen von Schwefelwismuth und neutraler Silbernitratlösung sofort Reaction stattfindet im Sinne der Zeichen:

$$Bi_2S_3 + 6\,AgNO_3 = 3\,Ag_2S + 2(Bi(NO_3)_3)$$

und dass das hierbei Anfangs gebildete neutrale Wismuthnitrat, weil in Berührung mit einer grösseren Menge Wasser, sofort in bekannter Weise unter Ausscheidung von basischem Salz zersetzt wird.

Der nach 24 stündiger Einwirkung der Silberlösung abfiltrirte und völlig ausgewaschene Bodensatz, der noch viel unzersetztes Schwefelwismuth enthielt, wog 0,750 Grm.; es hatte also eine bedeutende Gewichtszunahme stattgefunden. Die Zersetzung desselben durch Salpetersäure gab eine Lösung, aus welcher durch Salzsäure 0,152 Grm. Chlorsilber gefällt wurden.

Es war also unter den Bedingungen dieses Versuches *eine nicht geringe Menge* (0,131 Grm.) *Schwefelsilber gefällt* worden und dieselbe würde bei länger fortgesetzter Einwirkung des Schwefelwismuths auf die Silberlösung ohne Zweifel noch erheblich grösser gewesen sein.

Da nun mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden durfte, dass das im Kalium-Wismuthsulfid enthaltene Schwefel-

wismuth sich gegen neutrale Silberlösung ähnlich der freien Verbindung verhalten werde, was — wenn der Fall — für den normalen Verlauf der hier in Rede stehenden Reaction die Bedeutung einer tiefgreifenden Störung gehabt haben würde, so erschien es von vornherein geboten, bei den folgenden Versuchen das Silbernitrat stets in schwach ammoniakalischer Lösung anzuwenden.

Nach diesen Vorausschickungen sei über das Verfahren zur Darstellung des künstlichen Silberwismuthglanzes selbst Folgendes bemerkt.

Das Kalium-Wismuthsulfid, durch anhaltendes Zerreiben in das feinste Pulver verwandelt, wird in einem dicht verschliessbaren Stöpselglase, das auf je 1 Grm. des zu behandelnden Sulfosalzes etwa 60 Ccm. zu fassen vermag, mit 25 bis 30 Ccm. luftfreiem Wasser übergossen und unter stetem Bewegen des Gefässes die erforderliche Menge einer bis zum Verschwinden der Anfangs entstehenden braunen Trübung mit Ammoniak versetzten Auflösung von Silbernitrat (1 : 30) hinzugefügt. Das Gefäss wird darauf mit luftfreiem Wasser ganz angefüllt, dicht verschlossen und der Inhalt zur Beschleunigung der einzuleitenden Reaction möglichst anhaltend geschüttelt.

Auf je 1 Grm. Kalium-Wismuthsulfid werden zweckmässig 0,550 Grm. Silbernitrat angewandt, also — da die Theorie nur 0,546 Grm. erfordert — ein geringer Ueberschuss, der aber mit Rücksicht auf später eintretende, unvermeidliche kleine Verluste angezeigt, wenn nicht geboten erscheint.

Obgleich nun die Reaction im Sinne der S. 415 oben gegebenen Gleichung sofort beginnt und ziemlich schnell vorwärtsschreitet, so macht sich dies doch äusserlich kaum bemerkbar, — abgesehen etwa davon, dass das angewandte Sulfosalz allmählich eine etwas dunklere, schwarzgraue Farbe annimmt und dass sich dasselbe, wenn das Schütteln unterbrochen wird, in demselben Maasse schneller zu Boden senkt, als die Ersetzung des Kaliums durch Silber fortschreitet.

In Ermangelung anderer sicherer Indicien muss der Zeitpunkt, in dem das Silber aus der Lösung völlig verschwunden ist, dadurch festgestellt werden, dass man von Zeit zu Zeit der durch Decantiren geklärten Lösung ein Tröpfchen entnimmt und es auf einer schwarzen Glasplatte mit einem dicht

daneben aufgesetzten Tröpfchen Salzsäure zusammentreten lässt; zeigt sich dabei nicht die geringste weisse Trübung mehr, so kann die Reaction in der Hauptsache als beendigt angesehen werden. Dieser Zeitpunkt pflegt nach 12 bis 24 Stunden einzutreten, je nachdem das Gemisch mehr oder weniger anhaltend geschüttelt worden ist.

Da indess die letzten Reste des bei der Zersetzung entstandenen Kaliumnitrats dem Rückstande nur langsam entzogen werden, so ist es rathsam, nicht ohne Weiteres zur Filtration zu schreiten, sondern vorläufig die silberfreie, durch Decantiren geklärte Lösung vom Bodensatze abzugiessen und diesen noch einen bis zwei Tage im verschlossenen Gefässe unter häufigem Umschütteln mit luftfreiem Wasser zu behandeln.

Darauf wird der Rückstand abfiltrirt, anhaltend mit Wasser, zuletzt mit absolutem Alkohol[1]) ausgewaschen, nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier zunächst bei gelinder Wasserbadwärme und endlich im Luftbade bei 100° getrocknet.

Die Ausbeute an Silber-Wismuthsulfid sowohl, als auch die Menge des bei dem Process in Lösung übergegangenen Kaliums (letzteres direct als Salpeter oder als schwefelsaures Kali gewogen) befinden sich mit den Voraussetzungen der Gleichung:

$$K_2S,\ Bi_2S_3 + 2AgNO_3 = 2KNO_3 + Ag_2S,\ Bi_2S_3$$

in genügender Uebereinstimmung, wie die folgende kleine Tabelle zeigt, in welcher die bei drei verschiedenen Darstellungen beobachteten Werthe in Procenten des angewandten Kalium-Wismuthsulfids eingetragen sind.

Aus 100 Theilen K_2S, Bi_2S_3	Theorie	Darstell. I	Darstell. II	Darstell. III
erhaltenes Ag_2S, Bi_2S_3	122,2	123,1	122,4	122,9
ausgezogenes Kalium	12,57	12,27	12,50	12,20

[1]) Da das Präparat, wenn es als feines Pulver im feuchten Zustande erwärmt oder längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, zu einer schwachen Aufnahme von atmosphärischem Sauerstoff geneigt scheint, so wurde es für angezeigt gehalten, dasselbe vor dem Trocknen durch mehrmaliges Uebergiessen mit absolutem Alkohol von anhaftendem Wasser zu befreien. — Aus demselben Grunde ist auch bei der Darstellung desselben stets luftfreies Wasser angewendet worden.

Das nach diesem Verfahren dargestellte Silber-Wismuthsulfid bildet ein schwarzgraues Pulver, das unter dem Mikroskop vollkommen gleichmässig und mattglänzend erscheint. War das Kalium-Wismuthsulfid vor der Einwirkung der Silberlösung nicht zerrieben worden[1]), so zeigen die Krystalle der Silberverbindung bei der mikroskopischen Betrachtung noch genau die Form des ersteren Salzes, sie können also geradezu als Pseudomorphosen nach diesem angesprochen werden.

Die mit diesem Präparate nach bekannten Methoden angestellten Analysen haben Folgendes ergeben.

1. 0,307 Grm., durch Salpetersäure zersetzt, gaben 0,187 Grm. Wismuthoxyd und 0,115 Grm. Chlorsilber.

2. 0,205 Grm., mit Salpeter und etwas Kali im Silbertiegel geschmolzen, gaben 0,246 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet nach Ag_2S, Bi_2S_3:	Gefunden: 1.	2.
Ag	28,42	28,19 %	—
Bi	54,74	54,59 „	—
S	16,84	—	16,49 %
	100,00	99,27 %	

Die Verbindung ist demnach *Silber-Wismuthsulfid* und ihre Zusammensetzung fällt mit der des Silberwismuthglanzes genau zusammen.

In dem Zustande freilich, in dem dieselbe nach dem vorstehenden Verfahren zunächst erhalten wird, hat sie, wenn allein auf ihre äusseren Eigenschaften angesehen, mit einem sogenannten „Glanze“ wenig gemein; wird dieselbe aber — da sie bei der Temperatur eines Bunsen'schen Brenners nur erweicht, nicht in vollen Fluss kommt — über einem mässig starken Gebläse im bedeckten Tiegel geschmolzen, so liefert sie, ohne einen bemerkbaren Verlust an Schwefel zu erfahren, nach dem Erstarren eine Masse, die ihrem ganzen äusseren Habitus nach mit vollem Recht als

künstlicher Silberwismuthglanz

bezeichnet werden darf.

---

[1]) In diesem Falle ist indess zur Vollendung derReaction viel mehr Zeit erforderlich, als oben angegeben wurde, da sich in den unverletzten, ziemlich festen Kryställchen der Austausch des Kaliums gegen Silber nur langsam vollzieht.

Um zunächst ausser Zweifel zu stellen, dass das Präparat bei der Schmelzung keine Aenderung der Zusammensetzung, — namentlich keinen Verlust an Schwefel erfahren habe, ist mit einem Theil der erstarrten Schmelze (und zwar mit einem aus einer grösseren Substanzmenge sorgfältig gezogenen Mittel) eine genaue Analyse ausgeführt worden.

Die Ergebnisse waren diese:

1. 0,334 Grm. gaben 0,127 Grm. Chlorsilber und 0,203 Grm. Wismuthoxyd.

2. 0,221 Grm. gaben 0,266 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet nach Ag_2S, Bi_2S_3:	Gefunden: 1.	2.
Ag	28,42	28,52 %	—
Bi	54,74	54,49 „	—
S	16,84	—	16,53 %
	100,00	99,54 %	

Diese Zahlen beweisen zur Genüge, dass die Substanz beim Schmelzen einen Verlust an Schwefel nicht erleidet.

Der künstliche Silberwismuthglanz ist von licht grauweisser Farbe und besitzt ausgezeichneten Metallglanz. Auf dem Bruch zeigt derselbe ein vollkommen gleichmässiges, krystallinisch-feinblättriges bis feinschuppiges Gefüge, was besonders deutlich hervortritt, wenn man ein Fragment aus dem innersten (etwas lockereren) Kern der erstarrten Masse bei mässiger Vergrösserung betrachtet; auch weisen die Lichtreflexe, die an der seitlichen Aussenwand der erstarrten Schmelze hervortreten, mit Deutlichkeit auf ein blättriges Gefüge des Innern hin.

Die Verbindung in losen, gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, ist dem Verf. trotz ernstlicher Bemühungen bis jetzt nicht gelungen. Es hat dies seinen Grund hauptsächlich darin, dass die geschmolzene Masse sich beim Erstarren nur wenig zusammenzieht und dass sich in Folge dessen im Innern derselben keine Hohlräume bilden, die, wenn sie in etwas grösseren Dimensionen auftreten wie z. B. beim langsamen Erstarren von künstlichem Wismuthglanz[1]), mit zum Theil wohlausgebildeten Krystallen ausgekleidet zu sein pflegen.

Die Verbindung ist ziemlich spröde, doch nicht ganz leicht zerreiblich; das Pulver derselben ist grau. Ihre Härte schwankt um 3,5.

[1]) Vergl. die Abhandl. des Verf. a. d. J. 1854, Pogg. Ann. 91, 404.

Das spec. Gewicht wurde (bei 15°) = 6,96 gefunden, — in naher Uebereinstimmung mit dem von Rammelsberg (a. a. O.) am derben Erz beobachteten Werthe 6,92.

Von Salpetersäure wird die Verbindung in der Kälte kaum angegriffen, beim Erhitzen damit erfolgt leicht vollständige Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel. Auch Salzsäure wirkt in der Kälte kaum ein, siedende Salzsäure dagegen bewirkt unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und unter Ausscheidung von Chlorsilber vollständige Zersetzung.

Im Wasserstoffstrome zum schwachen Glühen erhitzt, wird die Verbindung unter Auftreten von Schwefelwasserstoff ziemlich leicht zu einem Gemenge von Silber und Wismuth reducirt, das allmählich zu grösseren Metallkugeln zusammenschmilzt; diese sind weit weniger spröde als metallisches Wismuth, erscheinen auf dem Bruch lichtgrauweiss und zeigen ein krystallinisch-blättriges Gefüge.

0,646 Grm. Substanz verloren, im Wasserstoffstrome so lange erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr auftrat, 0,110 Grm. Schwefel.

Schwefelgehalt im Ag_2S, Bi_2S_3:	Beobachtet. Verlust:
16,84	17,03 %.

Die Zersetzung verläuft also im Sinne der einfachen Gleichung:

$$Ag_2S,\ Bi_2S_3 + 8H = 4H_2S + Ag_2 + Bi_2$$

— ganz in Uebereinstimmung damit, dass beide, Schwefelsilber wie Schwefelwismuth, bei höherer Temperatur durch Wasserstoff reducirbar sind.

Dies Verhalten des künstlichen Silberwismuthglanzes gegen Wasserstoff sowie seine Bildung aus dem unbestritten nach der Formel $K_2S,\ Bi_2S_3$ zusammengesetzten Kalium-Wismuthsulfid[1]) durch einfachen Austausch des Kaliums gegen eine äquivalente Menge von Silber lassen kaum einen Zweifel darüber, dass die rationelle Zusammensetzung desselben und ohne Zweifel auch die der natürlichen Verbindung durch die Formel:

$$Ag_2S,\ Bi_2S_3$$

ausgedrückt ist.

[1]) Vergl. Pogg. Ann. 138, 311 Note.

Erst nachdem die vorliegende Untersuchung ihrem Abschluss nahegeführt war, ist versucht worden, den künstlichen Silberwismuthglanz durch directes Zusammenschmelzen gleicher Moleküle von Schwefelsilber und Schwefelwismuth (was 32,63 Theilen des ersteren und 67,37 Theilen des letzteren entspricht) darzustellen. Es gelingt dies, wenn für innige Mengung der beiden Stoffe und für Abhaltung der Luft während der Schmelzung gehörig gesorgt wird, ziemlich leicht und sicher, doch ist es rathsam, da die zuerst erhaltene Schmelze nicht ganz homogen zu sein pflegt, dieselbe nach dem Erstarren und Zerreiben nochmals im bedeckten Tiegel zu schmelzen und die flüssige Masse mit einem dünnen Thonpfeifenstiel kurze Zeit umzurühren. Dies lässt sich, ohne dass der Deckel abgenommen zu werden braucht und folglich ohne die Gefahr eines Schwefelabbrandes leicht ausführen, wenn man einen durchlochten Tiegeldeckel anwendet, durch dessen (während des Einschmelzens verschlossen zu haltende) Oeffnung mit dem Pfeifenstiel eben bequem eingegangen werden kann.

Das auf diese Weise dargestellte Präparat gleicht in seinem äusseren Ansehen sowohl als auch in seinem Verhalten dem aus Kalium-Wismuthsulfid dargestellten in dem Grade, dass auf völlige Identität beider unbedenklich erkannt werden kann.

Leider ist es auch bei diesen Schmelzungen, die im Vergleich zu den oben besprochenen aus naheliegenden Gründen in grösserem Maassstabe ausgeführt werden konnten, nicht gelungen, messbare Krystalle zu erhalten, — selbst dann nicht, als die Tiegelbeschickung bis auf 100 Grm. gesteigert und für eine sehr langsame Abkühlung der geschmolzenen Masse Sorge getragen wurde.

Der Verf. ist demnach ausser Stande, über die Krystallform des fraglichen Erzes nähere Angaben machen zu können. Wahrscheinlich ist dasselbe isomorph mit dem Miargyrit, zu dem es seiner Zusammensetzung nach in derselben Beziehung steht, wie der Kupferwismuthglanz (Emplektit) zum Kupferantimonglanz (Wolfsbergit), welche letzteren bekanntlich beide in rhombischen Formen krystallisiren.

Voraussichtlich wird einst die Natur darbieten, was die Kunst bisher nicht hervorzubringen vermochte, denn es kann

doch wohl nur eine Frage der Zeit sein, bis die rastlos vorwärtsdringende unterirdische Minirarbeit den Gang erreicht, aus dem neben anderen noch unerschlossenen Mineralschätzen auch dies Erz im krystallisirten Zustande zu Tage gefördert werden wird. Wenn irgend wo, so darf dieser Fund in jenem altberühmten bergmännischen Districte erwartet werden, der durch seinen Reichthum an Silber wie an Wismuth gleich ausgezeichnet ist: — im sächsischen Erzgebirge.

Berlin, im März 1890.

Ueber die Verbrennungswärmen einiger organischen Isomeren;

von

Iw. Ossipoff.

Im Laufe des vorigen Jahres habe ich einige Noten[1]) über die Verbrennungswärmen isomerer organischer Säuren publicirt. Fast gleichzeitig war in diesem Journal eine werthvolle Abhandlung von Prof. Stohmann[2]) erschienen, in welcher derselbe die Resultate seiner Untersuchung von 22 Substanzen mitgetheilt hat. Zu meinem grossen Bedauern ist diese Arbeit mir erst vor kurzem zu Gesicht gekommen, wodurch ich sie weder damals, noch in einer späteren Publikation erwähnen konnte. Da aber wir theils übereinstimmende, theils verschiedene Resultate erhalten haben, so erlaube ich mir, jetzt diesen Gegenstand zu behandeln.

Bekanntlich hat Prof. Stohmann[3]) durch directe Verbrennung der Fumar- und Maleïnsäure von Louguinine's Bestimmungen abweichende Resultate erhalten. Ich[4]) habe meinerseits die Verbrennungswärmen dieser Säuren auf die

---

[1]) Compt. rend. (1889) **108**, No. 15 u. 21; **109**, No. 6, No. 8 und No. 12.

[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 202.

[3]) A. a. O. S. 216—217.

[4]) Compt. rend. (1889) **109**, No. 8.

ihrer Methylester ausgedehnt, zu welchem Zwecke ich die Berthelot'sche Regel benutzte, die man durch die Formel:

$$Q_{ac} = Q_{et} - [Q_{al} + 2\,\text{Cal}]^n$$

ausdrücken kann, wo verschiedene Q Verbrennungswärmen der entsprechenden Substanzen sind, n aber die Zahl der Carboxylhydroxyle bedeutet.

Vergleicht man unsere Zahlen, so wird man leicht bemerken, dass die meinigen in der Mitte der Bestimmungen von Louguinine und Stohmann stehen:

	Louguinine:	Stohmann:	Ossipoff:
Fumarsäure . . .	317,6 Cal.	320,1 Cal.	317,3 Cal.
Maleïnsäure . . .	331,1 „	326,3 „	325,6 „

Für die erste Säure ist meine Zahl identisch mit der des Herrn Louguinine und unterscheidet sich von Stohmann um ca. 0,8 %.

Was aber die zweite Säure betrifft, ist die von mir bestimmte Verbrennungswärme der von Prof. Stohmann beobachteten Grösse sehr nahe (Diff. ca. 0,2 %). Welche dieser Zahlen sind nun zuverlässiger?

Obwohl Louguinine analysirte Substanzen gebrauchte, was bei Stohmann's Bestimmungen nicht immer der Fall war, kann man nichtsdestoweniger denken, dass die von Louguinine beobachtete Verbrennungswärme der Maleïnsäure vielleicht von der Anwesenheit von Spuren des Maleïnsäureanhydrids abhing, dessen Verbrennungswärme, meinen Bestimmungen nach, viel grösser ist, nämlich 336,9 Cal. Andererseits steht die von mir gefundene Zahl für Maleïnsäure mit der von Stohmann bestimmten Grösse in sehr gutem Einklange. Es scheint mir daher, dass meine und die Stohmann'sche Zahl viel wahrscheinlicher sind.

In Betreff der Fumarsäure, muss man — glaube ich — die Louguinine'sche und meine Zahl vorziehen. Stohmann sagt in seiner Abhandlung nur folgendes über die Reinheit der untersuchten Fumarsäure: „Von Kahlbaum bezogenes, sehr reines Präparat, von uns aus Wasser umkrystallisirt."

Ganz anders liegt die Sache, wenn wir von diesen Säuren zu den Dimethylbernsteinsäuren übergehen. Prof. Stohmann hat 8 Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ untersucht und folgende Verbrennungswärmen gefunden:

Normale Adipinsäure	668,9 Cal.
α-Methylglutarsäure	670,5 „
Symmetr. Dimethylbernsteinsäure	671,0 „
Unsymmetr. Dimethylbernsteinsäure	671,7 „
Aethylbernsteinsäure	672,2 „
Methyläthylmalonsäure	672,3 „
Propylmalonsäure	675,0 „
Isopropylmalonsäure	675,2 „

Der grösste Unterschied beträgt also ca. 1 %.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Zelinsky in Odessa konnte ich die Aethylester zweier isomerer Dimethylbernsteinsäuren verbrennen und von den gefundenen Verbrennungswärmen der Ester die der Säuren[1]) ableiten. So habe ich berechnet:

α-Säure (Schmelzp. 123°)	643,9 Cal.
β-Säure (Schmelzp. 192°)	650,6 „

Zuerst schrieb ich den Unterschied zwischen diesen zwei Zahlen der Unvollkommenheit der Berthelot'schen Regel zu. Soll man also in diesem Falle die allgemeine Gültigkeit dieser Regel in Zweifel ziehen? Es ist wenig wahrscheinlich; in der Arbeit von Stohmann selbst kann der Leser Beispiele des grossen Werthes dieser Regel finden.

Doch weichen meine Zahlen, wie man jetzt sieht, von den Stohmann'schen auch sehr ab. Und da nach Stohmann's Untersuchungen die Zahl 670 Cal. (ca.) für irgend eine Säure $C_6H_{10}O_4$ sehr nahe der Wahrheit ist, so halte ich weitere

[1]) Die Versuche mit freien Säuren, die Herr Zelinsky auch die Güte hatte mir zu schicken, hielt ich für resultatlos der Schwankungen der beobachteten Zahlen wegen. Für die β-Säure (Schmelzp. 192°), z. B., habe ich in zwei Reihen von Versuchen folgende Werthe bekommen: 1. 4604,8; 4615,6; 4629,9 — Mittel 4616,8 cal. und 2. 4668,2; 4686,1; 4695,6 — Mittel 4683,3 cal. Dem entsprechend haben wir resp. 674,05 Cal. oder 683,76 Cal. als Verbrennungswärme eines Mol. dieser Säure. Ebenso gab die α-Säure (Schmelzp. 123°—124°) 4651,8 und 4687,3 — im Mittel 4669,6 cal., was für 1 Mol. 681,76 Cal. giebt.

Untersuchungen für nöthig, weil man den Unterschied dieser Zahlen mit den meinigen auf keine genügende Weise erklären kann. Ich füge jedoch hinzu, dass die von mir untersuchten Ester bei ihrer Verbrennung übereinstimmende Zahlen gaben; ich habe gefunden:

α-Ester (Siedep. 220°—221°):	β-Ester (Siedep. 217°—218°):
6418,9 cal.	6473,6 cal.
6417,2 „	6451,9 „
6424,1 „	6434,3 „
Mittel 6420,1 cal.	Mittel 6453,3 cal.

was für je 1 Mol.

1296,9 Cal. und 1303,8 Cal.

giebt.

Zum Schlusse dieser Notiz möchte ich auf einen interessanten Fall hinweisen: Nennen wir Q_1 und Q_2 die Verbrennungswärmen zweier isomerer Säuren, wobei $Q_1 > Q_2$, dann nimmt die folgende Relation

$$\frac{(Q_1 - Q_2)\,100}{\frac{Q_1 + Q_2}{2}} = k$$

für einige derselben einen ziemlich constanten Werth an, während in anderen Fällen k fast Null ist.

So haben wir:

			k	
$C_4H_4O_4$	Maleïnsäure	325,6 Cal.	2,5	(Ossipoff).
	Fumarsäure	317,3 „		
$C_7H_{10}O_4$	Teraconsäure	796,1 Cal.	2,3	(Ossipoff).
	Terebinsäure	778,4 „		
$C_{16}H_{14}O_4$	β-Diphenylbernsteinsäure	1822,9 Cal.	2,4	(Ossipoff).
	α-Diphenylbernsteinsäure	1779,3 „ [1]		
$C_{10}H_{15}(NO_2)O$	α-Nitrokampfer	1371,4 Cal.	2,6	(Berthelot[2] u. Petit).
	Phenonitrokampfer	1335,3 „		
$C_4H_6O_4$	Methylmalonsäure	356,8 Cal.	2,2	(Stohmann[3]).
	Bernsteinsäure	364,8 „		

k scheint also beinahe constant zu sein, nämlich = ca. 2,4.

Es ist auch nicht ohne Interesse, hier an die festgestellten

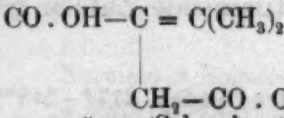
---

[1]) Die beobachtete Verbrennungswärme der Säure $C_{16}H_{14}O_4 . H_2O$ ist 1848,3 Cal.

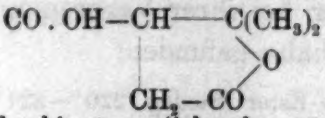
[2]) Bull. [3], **2**, 1889, S. 644.

[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 206—208.

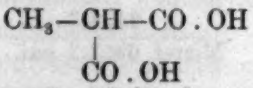
Constitutionsformeln einiger dieser Verbindungen zu erinnern und dieselben mit den Verbrennungswärmen („Wärmecapacitäten", wie es Prof. Stohmann nennt) zusammenzustellen.



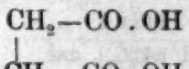
Teraconsäure (Schmelp. 161°).
Verbrennungsw. 796,1 Cal.



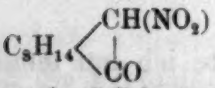
Terebinsäure (Schmelzp. 174°).
Verbrennungsw. 778,4 Cal.



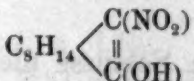
Isobernsteins. (Schmelzp. 134°)
Verbrennungsw. 364,8 Cal.



Bernsteins. (Schmelzp. 180°)
Verbrennungsw. 356,8 Cal.



α-Nitrokampher[1]) Schmzp. 100°)
Verbrennungsw. 1371,4 Cal.



Phenolnitrokampher[2]) (Schmzp. 220°)
Verbrennungsw. 1335,3 Cal.

Ziehen wir in Betracht, dass Fumar- und Maleïnsäure einerseits, zwei isomere Diphenylbernsteinsäuren andererseits in sehr ähnlichen Verhältnissen stehen:

$C_2H_2(CO_2H)_2$
Maleïnsäure (Schmelzp. 130°)
Verbrennungsw. 325,6 Cal.

$C_2H_2(CO_2H)_2$
Fumarsäure (verflücht. üb. 250°)
Verbrennungsw. 317,3 Cal.

$C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2$
β-Diphenylbernsteins. (Schmp. 229°)
Verbrennungsw. 1822,9 Cal.

$C_2H_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2$
α-Diphenylbernsteins. (Schmp. 222°).
Verbrennungsw. 1779,3 Cal.

Es versteht sich von selbst, dass wir noch weitere zahlreiche Untersuchungen brauchen, um zu bestimmten Schlussfolgerungen zu kommen; doch scheint es, dass die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure mit der der Nitrokampher oder der Teracon- und Terebinsäure vergleichbar ist. Dafür spricht auch das Verhalten der niedrig schmelzenden Glieder zu Salzsäure, sowie das thermisch verschiedene Verhalten der Säuren $C_4H_4O_4$ und der Säuren $C_4H_6O_4$ beim Neutralisiren mit Alkalien, was aus den Arbeiten von Gal und Werner[3]) und von Tanatar[4]) folgt.

Charkow, Februar 1890.

---

[1]) Cazeneuve, Bull. **47**, 923.
[2]) Cazeneuve, Bull. [3], 1889, **1**, 420 u. 467—472.
[3]) Bull, **47**, 158.
[4]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**, (1889) 186.

Zur Constitution der Kobaltbasen;

von

S. M. Jörgensen.

I.

Dass die Ammoniakgruppen in den Kobaltbasen sich gegenseitig binden, so wie es Blomstrand zuerst angenommen und in der „Chemie der Jetztzeit" entwickelt hat, darf wohl jetzt, besonders nachdem ich es für die Platinbasen bewiesen habe[1]), als sicher angenommen werden. Zudem habe ich noch in einer früheren Arbeit Rhodiumpyridinsalze dargestellt und aus denselben sogleich den nämlichen Schluss gezogen.[2]) Das gegenseitige Verhältniss zwischen den Purpureo-, Roseo- und Luteosalzen glaube ich durch meine zahlreichen Arbeiten über diese Verbindungen ziemlich sicher festgestellt zu haben. Aber eine nähere Einsicht in die Constitution der Kobaltbasen und der Analogen stand kaum zu erwarten, so lange man nur Ammoniakbasen kannte, besonders auch nicht, weil die ammoniakärmeren dieser Verbindungen verhältnissmässig wenig bekannt, ihre Darstellungsweisen schwierig, wenig ergiebig und in manchen Fällen unsicher und die Salze derselben in der Regel im hohen Grade unbeständig sind, so dass ein synthetischer Aufbau der gewöhnlichen Basen mit jenen ammoniakärmeren als Grundlage fast hoffnungslos erschien. Da es sich indessen gezeigt hatte, dass ähnliche Verbindungen mit Aethylendiamin statt des Ammoniaks unschwer darstellbar und zudem ungemein stabil sind, liess es sich ziemlich sicher erwarten, dass sich die Einzelheiten in der Constitution der Kohaltbasen und besonders auch die nähere Vertheilung der Ammoniakgruppen in derselben sich aufklären lassen würde. Von den Aethylendiamin-Praseokobaltsalzen ausgehend, ist es mir in der That gelungen, in mehreren Beziehungen dieser schwierigen und so häufig speculativ discutirten Frage näher zu treten. Die experimentellen Belege für die in dem Folgenden entwickelten theoretischen Schlussfolgerungen sind, wo Quellen nicht angegeben, in der nachfolgenden Abhandlung enthalten.

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 489 (1886). [2]) Das. [2] **28**, 485 (1883).

Zuerst wollen wir sehen, wie die Eigenthümlichkeiten der Praseosalze nach den von Blomstrand[1]) gegebenen Andeutungen sich erklären lassen.

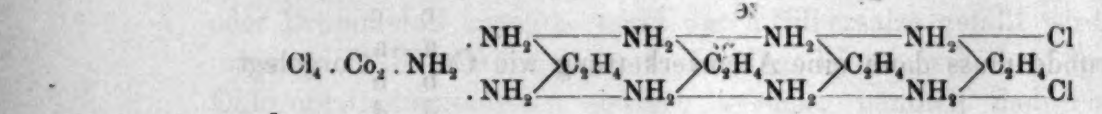
Dass die Dichloro- und (unten beschriebenen) Dibromopraseosalze von Kobalt auf je ein Metallatom zwei Aequivalente elektronegatives Radical in eigenthümlicher Weise gebunden enthalten, so dass das Chlor oder Brom, obwohl als Chlor- oder Brommetall zugegen, nicht durch Silbersalze gefällt wird, muss nach Blomstrand auf dieselbe Weise wie bei den Chloroplatindiaminsalzen erklärt werden, nämlich dadurch, dass die Valenzen des Metallatoms, woran jenes Chlor u. s. w. gebunden ist, verschiedenartig von den übrigen sind. Dies ist in der That nur ein Ausdruck für Thatsachen, denn auch bei ammoniakfreien Verbindungen, z. B. bei dem grünen Chromchlorid, finden wir dasselbe Verhalten wieder. Es ist daher nicht als eine Folge des in den Metallaminsalzen vorhandenen Ammoniaks zu betrachten oder von der speciellen Constitution dieser Verbindungen herzuleiten, sondern es muss in der besonderen (elektrochemischen) Natur des Metallatoms selbst seinen Grund haben. Nehmen wir nun an, wie es bisher ganz allgemein geschah, dass das Chromchlorid und das entsprechende Kobaltsalz zwei mit einander zu einem hexavalenten Ganzen verbundener vierwerthiger Metallatome enthalten, und bezeichnen wir mit Blomstrand[2]), um die verschiedenartigen Valenzen zu unterscheiden, das einzelne tetravalente Kobaltatom als $Co\begin{smallmatrix} & c & \\ a & & \\ b & & \\ & d & \end{smallmatrix}$, das Doppelatom als $Co\begin{smallmatrix} & c & c & \\ a & & a & \\ b & & b & \\ & d & - & d \end{smallmatrix}Co$, das einzelne zweiwerthige Kobaltatom als $Co\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}$, so kann man sich wohl denken, dass die Valenzen c c die oben angegebene Natur haben können, und dies findet eine Bestätigung darin, dass man nur Chloro- und Bromo-, nicht aber Jodopurpureokobaltsalze kennt. Denn das Jod, welches mit c c verbunden sein sollte, musste wahrscheinlich wie die entsprechenden Jodatome im Eisenjodid, Fe_2J_6, ungemein labil sein. Dagegen sind diese Jodatome in Chrom- und Rhodiumjodid nicht labil, und dem-

[1]) Chemie der Jetztzeit, Heidelberg 1869, S. 309. [2]) A. a. O.

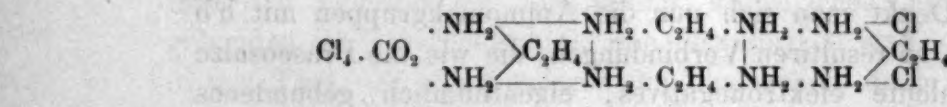
gemäss bilden diese zwei Metalle beständige Jodopurpureosalze. Wie die Valenzen d d beschaffen sind, darüber wissen wir Nichts; man darf aber wohl annehmen, dass sie annähernd von derselben Art wie c c sein werden, gleich wie a und b annähernd gleichartig sind. Unter dieser Voraussetzung lassen sich auch z. B. die Dichloropraseosalze mit Blomstrand's Auffassungsweise in Uebereinstimmung bringen. Ihnen zu Grunde muss dann eine Atomverkettung wie $Co\begin{matrix}a\\b\\d\end{matrix}\!\!-\!\!\begin{matrix}c\\a\\b\\d\end{matrix}\!\!Co$ gelegt werden. Denkt man sich nun die Ammoniakgruppen mit b b verbunden, so resultiren Verbindungen, die wie die Praseosalze 4 Aequivalente elektronegatives, eigenthümlich gebundenes Radical enthalten. Man könnte hierzu bemerken, dass unter dieser Voraussetzung auch Kobaltsalze, den Mercurosalzen analog, existiren. Hierauf würde aber mit Recht geantwortet werden können, dass, obwohl man von Kobalt solche Salze nicht kenne, so zeige doch schon das Nickel Andeutungen von solchen Verbindungen (Ni_2O, Ni_2S), und das dem Nickel so ähnliche Kupfer bilde eine ganze Reihe, zum Theil sehr beständiger Verbindungen dieser Art; dass überhaupt die Dampfdichten und das ganze Verhalten des Cuprochlorids sowie des Zinntriäthyls der Anschauung eine starke Stütze verleihe, polyvalente Metallatome können sich zu Doppelatomen von geringerer Werthigkeit verbinden, ob auch der Kohlenstoff so eigenthümlich dastehe, dass Analogieschlüsse von demselben auf andere Elemente fast immer gewagt erscheinen müssen.

Meine fortgesetzten Studien über die Aethylendiaminkobaltsalze haben ausserdem zu unerwarteten Ergebnissen geführt, welche sich nicht weniger gut obiger, aus Blomstrand's Auffassung abgeleiteten Anschauung anschliessen. Ueber die Versuchsresultate soll in der folgenden Abhandlung im Einzelnen berichtet werden. Hier hebe ich nur hervor, dass es eine mit den Aethylendiamin-Dichloropraseokobaltsalzen isomere Reihe von Verbindungen giebt, welche ich Dichlorovioleokobaltsalze nenne, und dass diese zwei Reihen von Salzen, von denen die erstere intensiv grün, nicht selten fast wie Schweinfurtergrün, die letztere intensiv violett, fast wie Methylviolett,

gefärbt ist, beide auf jedes Atom Kobalt zwei Atome Chlor enthalten, welche durch Silbersalze in der Kälte nicht gefällt werden, und welche als radicale Bestandtheile in die ganze Salzreihe eingehen. Da es sich hier um Aethylendiaminsalze, somit um Verbindungen eines divalenten Radicals, handelt, ist natürlich nichts leichter, als für dieselben verschiedene Constitutionsformeln zu construiren; z. B.:



und



Aber ohne davon zu sprechen, dass ein solcher Constitutionsunterschied durch nichts bewiesen oder nur wahrscheinlich gemacht werden kann, oder von dem, was unten gegen eine solche Erklärung angeführt werden soll, scheint dieser Ausweg schon dadurch gesperrt, dass wahrscheinlich auch die einfachen Ammoniakpraseosalze in ähnliche, ob auch sehr unbeständige violette Verbindungen übergehen. Wenigstens heisst es bei Fr. Rose[1]) vom Ammoniak-Praseokobaltchloride: „Das Salz löst sich in Wasser mit rein grüner Farbe; diese geht aber bald, besonders rasch bei höherer Temperatur, durch Violett in Rosenroth über.“ Nun ist es eben dieselbe Weise, wie die Violeosalze aus den Praseosalzen entstehen. Diejenige Hypothese, welche man zur Erklärung der Isomerie dieser beiden Salzreihen bilden will, muss sich daher sicher sowohl den Ammoniak- wie den Aethylendiaminverbindungen anpassen. Aber in diesem Falle können die oben angeführten oder ähnliche Constitutionsunterschiede nicht die richtigen sein. Dagegen sieht man leicht, dass aus Blomstrand's Auffassung des Kobaltdoppelatoms geradezu die Möglichkeit zwei isomerer Reihen von Verbindungen folgt, in denen 4 Atome Chlor durch Silbersalze nicht fällbar sind. Dem einen liegt $Co\begin{matrix} c & c \\ a-a \\ b & b \\ d & d \end{matrix}Co$,

[1]) Untersuch. über ammoniak. Kobalt-Verbind., Heidelberg 1871, 45.

der anderen $Co\begin{matrix}c\\a\\b\\d\end{matrix}\!\!-\!\!\begin{matrix}c\\a\\b\\d\end{matrix}Co$ zu Grunde. In der ersteren sind die Ammoniak- oder Amingruppen mit b b, in der letzteren mit a a verbunden. Dass beide leicht in einander übergehen, scheint natürlich.

Indessen ist die ganze Frage über die Constitution der Kobaltbasen und deren Analoga in ein neues Stadium getreten, seitdem Nilson und Pettersson[1]) unstreitig bewiesen haben, dass die Molekularformel des Chromichlorids $CrCl_3$ ist, dass somit das Chromatom in diesen und entsprechenden Verbindungen trivalent auftritt. Allerdings lassen sich die Dampfdichten der entsprechenden Chloride von Kobalt und Rhodium nicht bestimmen. Aber bei den zahlreichen Analogien, welche ich unter den Metallammoniaksalzen der drei Metalle nachgewiesen habe, sehe ich es als ganz unmöglich an, dass sie nicht analoge Constitutionsformeln haben sollten. Dann müssen aber auch Kobalt und Rhodium in diesen Verbindungen trivalent auftreten. Aber auch unter dieser neuen Voraussetzung lässt sich Blomstrand's Anschauung aufrecht halten, nur mit einer geringen Modification. Mit $\overset{III}{R}\begin{matrix}c\\a\\b\end{matrix}$ erhalten die Purpureo-, Roseo- und Luteosalze allerdings nur halb so grosse Molekularformeln wie früher, sonst aber erklärt sich alles auf die nämliche Weise. Aber für die Praseo- und Violeosalze können wir jetzt nicht mehr unsere frühere Annahme beibehalten. Das trivalente Kobaltatom kann nicht zwei Valenzen haben von der Art, dass das damit verbundene elektronegative Radical seine gewöhnlichen Eigenschaften verliert: sonst müssten die zwei Chloratome in dem Kobaltochlorid sich gegen Silbernitrat verschieden verhalten.

Wie wir uns nun die Beschaffenheit der Purpureovalenz c denken mögen, so viel ist sicher, dass das damit verbundene elektronegative Radical schwächer elektronegative Eigenschaften zeigt wie gewöhnlich. So vereinigt sich das Purpureo-Chlor

[1]) Z. phys. Ch. 2, 673; Bihang of K. Vet. Akad. Handl. 14, No. 6 (1888).

niemals mit dem Chlor des Platinchlorids oder der Chloride ähnlicher elektronegativer Metalle, so wenig wie es sich mit dem Wasserstoffe der concentrirten Schwefelsäure zu vereinigen vermag, um als Chlorwasserstoff auszutreten; ebenso wenig wird das Purpureo-Brom durch Einwirkung von frisch gefälltem Chlorsilber mit Chlor vertauscht. Das von der Valenz c gebundene elektronegative Radical verhält sich demnach, als ob es mit einem stark elektronegativen Metall verbunden sei. Aber wie können nun die Valenzen a oder b in den Praseo- und Violeosalzen ähnliche Eigenschaften annehmen? Das rührt sicher nicht von der eigenthümlichen Natur des trivalenten Kobaltatoms selbst her, sondern muss in der eigenthümlichen Constitution des Praseo- und Violeosalzes seinen Grund haben. In diesen beiden Salzreihen kommt nun die Gruppe

$$— NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 —$$

oder eine ähnliche vor, welche in Verbindung mit einem Aequivalent des Kobalts ein Ammonium bildet von ähnlichem, ungemein stark elektropositiven Charakter wie das Tetraäthylammonium. Es scheint dann ganz natürlich, dass die zwei anderen Aequivalente Kobalt, die im trivalenten Kobaltatom unzertrennlich mit dem ersten verbunden sind, von jener stark elektropositiven Atomgruppe stark influirt werden müssen und selbstverständlich in elektronegativer Richtung. Bezüglich dieser zwei Valenzen zeigt sich das Kobaltatom daher in diesen Verbindungen als ein weit elektronegativeres Element, als wir es sonst kennen. In solchen Verhältnissen mag es auch seinen Grund haben, dass der eigenthümliche Charakter der Valenz c doch in den Purpureosalzen von Chrom weit deutlicher hervortritt, als in den einfachen Chromisalzen.

Um indessen die wichtige Frage über die Valenz des Kobalts in den Kobaltbasen auch von anderer Seite zu beleuchten, habe ich Herrn Cand. Jul. Petersen veranlasst, in meinem Laboratorium eine Reihe Molekularbestimmungen von Metallammoniak- und Metallaminsalzen nach Raoult's Methode vorzunehmen. Die Einzelergebnisse seiner Versuche will Herr Jul. Petersen selbst später veröffentlichen. Hier hebe ich nur hervor, dass mit derselben Constante, die für Platodiamminchlorid, Platodipyridinchlorid und Kaliumplatinchlorür zu den gewöhnlichen Molekularformeln führt, und das

ist dieselbe, welche Raoult selbst für Ferrid- und Kobaltidcyankalium die Formeln $K_3Cy_6\overset{III}{Fe}$ und $K_3Cy_6\overset{III}{Co}$ ergab; mit dieser Constante zeigen Luteokobaltchlorid, Luteochrombromid, Roseokobaltchlorid, Roseokobaltbromid und Cleve's Chlorotetramminchromchlorid nur halb so grosse Molekularformeln, wie man ihnen früher beilegte. Sie enthalten mit anderen Worten alle nur trivalente Einzelatome, nicht aber hexavalente Doppelatome des Metalls. Zwei ganz verschiedene Wege führen somit zur Annahme trivalenter Einzelatome in diesen Verbindungen. Hierdurch stellt sich die Frage nach der näheren Constitution der letzteren, und zwar besonders nach der Vertheilung der Ammoniakgruppen in denselben offenbar weit einfacher als früher, wo die symmetrische Anordnung doch keineswegs verbürgt war, während eine asymmetrische eine Unzahl von Combinationen zuliess.

Auch die von mir dargestellten Verbindungen dieser Art mit Aethylendiamin statt mit Ammoniak enthalten nach Herrn Jul. Petersen's Versuchen nur ein Metallatom im Molekül. Mit Aethylendiamin = en ist Aethylendiamin-Platodiaminchlorid nicht, wie ich angenommen hatte[1]), $Cl_2.en.en\begin{matrix}.Pt.\\.Pt.\end{matrix}en.en.Cl_2$

$$\begin{matrix} Cl.NH_2 & — & NH_2.\overset{II}{Pt}.NH_2 & — & NH_2.Cl \\ C_2H_4 \langle & C_2H_4 \langle & & \rangle C_2H_4 & \rangle C_2H_4 \\ Cl.NH_2 & — & NH_2.Pt.NH_2 & — & NH_2.Cl \end{matrix}$$

oder , sondern einfach $Pt.en_2.Cl_2$, woraus folgt, dass auch Aethylendiamin-Platosemidiaminchlorid nicht $\begin{matrix}Cl.Pt.\\Cl.Pt.\end{matrix}en.en.Cl_2$ oder

$$\begin{matrix} Cl.Pt.NH_2 & — & NH_2.Cl \\ & \rangle C_2H_4 & \rangle C_2H_4 \\ Cl.Pt.NH_2 & — & NH_2.Cl \end{matrix},$$

sondern einfach Cl.Pt.en.Cl ist. Da nun letzteres Salz zweifellos eine Semidiaminverbindung ist[2]), so wirkt das Aethylendiamin in diesen Verbindungen nicht, wie ich mich berechtigt glaubte anzunehmen, als zwei nicht mit einander verbundene

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 3. Da meine hier angegebenen Formeln in Ber. **22**, Refer. S. 245 ff. in trauriger Weise missverstanden worden sind, so finde ich es nöthig, sie hier deutlicher wieder zu geben.

[2]) Dies. Journ. [2] **39**, 5.

Ammoniake $\begin{matrix} -NH_2- \\ \rangle C_2H_4 \\ -NH_2- \end{matrix}$, sondern wie zwei mit einander verbundene, somit als $-NH_2 \overset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2-$ in vollständiger Analogie mit $-NH_3 . NH_3-$. Das Aethylendiamin-Platodiaminchlorid wird demnach $Pt \begin{matrix} \cdot NH_2 \overset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . Cl \\ . NH_2 \underset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . Cl \end{matrix}$, und daraus wird es verständlich, dass es weder beim blosen Erhitzen noch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung eine dem Platosaminchlorid entsprechende Aethylendiaminverbindung $Pt \begin{matrix} . NH_2 . Cl \\ \rangle C_2H_4 \\ . NH_2 . Cl \end{matrix}$ liefern kann.[1]) Denn auf die Weise, auf welche die Aminabspaltung nach meinen Versuchen über die Constitution der Platinbasen vor sich geht[2]), ist sie hier geradezu unmöglich.

Dagegen kann die Platosemidiaminverbindung der Aethylendiamine $Pt \begin{matrix} \cdot Cl \\ . NH_2 \underset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2Cl \end{matrix}$, sehr wohl 2 Aequ. Amin aufnehmen und so z. B. das gemischte Salz

$$Pt \begin{matrix} \cdot NH_3 . NH_3 . Cl \\ . NH_2 \underset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . Cl \end{matrix}$$ bilden.

Auch das Aethylendiamin-Dichloropraseokobaltchlorid und das isomere Violeosalz haben nach Jul. Petersen's Molekularbestimmungen die empirischen Formeln $Co\,en_2Cl_3$, und das Aethylendiamin-Luteokobaltchlorid die Formel $Co\,en_3Cl_3$. Die ersten beiden sind demnach:

$$Co \begin{cases} c\ Cl \\ a\ Cl \\ b\ NH_2 \overset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . NH_2 \overset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . Cl \end{cases}$$

und

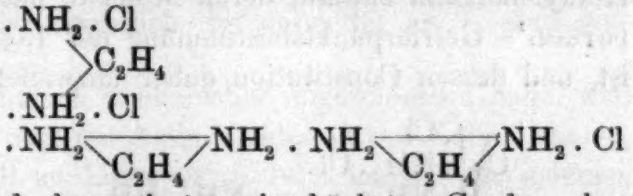
$$Co \begin{cases} c\ Cl \\ a\ . NH_2 \overset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . NH_2 \overset{C_2H_4}{\text{———}} NH_2 . Cl. \\ b\ Cl \end{cases}$$

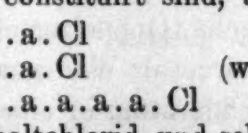
Was Blomstrand als eine Möglichkeit aufstellte, dass auch die zwei Valenzen des divalenten Kobaltatoms nicht ganz

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 4. [2]) Das. 33, 405—501.

identisch seien, weshalb er sie auch mit a und b bezeichnete, scheint also wirklich stattzufinden. Wenigstens vermag ich nicht einzusehen, wie man bei der oben entwickelten Sachlage sonst die Isomerie dieser zwei Salzreihen erklären könne, welche, mit Ausnahme der so verschiedenen Farben, so auffällige Aehnlichkeiten in ihrem ganzen Verhalten zeigen.

Nun gehen aber sowohl das Praseo- wie das isomere Violeosalz beim Kochen der wässrigen Lösungen mit Aethylendiamin sehr leicht in Aethylendiamin-Luteokobaltchlorid über. Hierbei geht das Praseosalz wahrscheinlich zuerst in Violeosalz über. Jedenfalls sind die aus beiden erhaltenen Luteosalze identisch: beide liefern das charakteristische Golddoppelsalz, das in haarfeinen und wie Haare gekrümmten Nadeln krystallisirende Superjodid und das in rhombischen Tafeln von 63° krystallisirende Platinchlorürdoppelsalz.[1]) Da nun das Aethylendiamin-Luteochlorid nach dem oben Angeführten $Co\,en_3Cl_3$ ist, muss seine Constitutionsformel nach dieser einfachen

Bildungsweise 

sein. Nun ist es doch wenigstens im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die Luteosalze von Aethylendiamin und von Ammoniak analog constituirt sind, und hieraus folgt die Constitutionsformel  (wo $a = NH_4$) für das gewöhnliche Luteokobaltchlorid, und selbstverständlich die analoge für das entsprechende Chromsalz. Aber, wie ich früher nachgewiesen habe[2]), geht das letztgenannte Salz unter conc. Salzsäure schon in der Kälte langsam, beim Erwärmen sehr schnell, vollständig in Chloropurpureochromchlorid über, unter Verlust von 1 Mol. Ammoniak auf jedes Atom Chrom. Hieraus folgt, dass dieses Ammoniak in den Luteosalzen an der Purpureovalenz c gebunden ist. Da ferner die Roseochloride z. B. $\overset{III}{Co}\,a_5OH_2Cl_3$ blos beim Verlust von 1 Mol. Wasser in Chloro-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **39**, 10 u. 13.
[2]) Das. [2] **29**, 416; **30**, 13.

purpureochlorid übergehen; da sie ferner nicht Chlor unmittelbar an c gebunden enthalten; da sie beim Vertauschen von 1 Mol. Wasser mit 1 Mol. Ammoniak geradezu in Luteochlorid übergehen; da überhaupt die Roseosalze, wie ich früher gezeigt habe[1]), in allen wesentlichen Verhältnissen die grösste Analogie mit den Luteosalzen darbieten, nur dass sie 1 OH_2, wo jene 1 NH_3 haben, so folgt hieraus für das Roseokobaltchlorid die Constitutionsformel $\begin{array}{l} \text{III}\ .OH_2.Cl \\ Co.a.Cl \\ \quad .a.a.a.a.Cl \end{array}$. Aber auch von einer anderen Seite werden wir zu demselben Resultate geführt. Das Aethylendiaminpraseokobaltchlorid vereinigt sich, wie in der folgenden Abhandlung näher nachgewiesen, schon in der Kälte direct mit 1 Mol. Ammoniak. Die grüne Lösung wird augenblicklich tief kirschroth und liefert beim Verdunsten zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes ein ausgeprägtes Chloropurpureosalz, das sowohl Ammoniak wie Aethylendiamin enthält, deren Molekül, nach Herrn Jul. Petersen's Gefrierpunktsbestimmung der Lösung, $CoNH_3en_2Cl_3$ ist, und dessen Constitution daher unzweifelhaft

$$\begin{array}{l} \text{III} \\ Co \end{array}\left\{\begin{array}{l} .Cl \\ .NH_3.Cl \\ .NH_2 \underset{C_2H_4}{\diagdown\!\!\!\!\diagup} NH_2.NH_2 \underset{C_2H_4}{\diagdown\!\!\!\!\diagup} NH_2.Cl \end{array}\right.$$

sein muss. Genau dasselbe Salz erhält man aus dem Dichlorovioleochlorid. Durch einfache Doppelzersetzungen liefert das neue gemischte Chloropurpureosalz eine ganze Reihe analoger Salze, in welchen nur ein Chloratom in eigenthümlicher Weise gebunden ist, und zwar mit ungemeiner Festigkeit. Hieraus müssen wir gleichfalls schliessen, dass das gewöhnliche Ammoniakpurpureochlorid $\begin{array}{l} .Cl \\ Co.NH_3.Cl \\ \quad .NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl \end{array}$ ist. Wir kommen somit auf diesem Wege zu demselben Resultate wie oben und können nun umgekehrt zu der Constitution der Luteosalze auf ähnliche Weise wie oben schliessen.

Blomstrand nahm als Constitutionsformel der Luteo-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 409.

chloride $Co\begin{matrix}.a.Cl\\.a.a.a.Cl\end{matrix}$ an (oder eigentlich die doppelte Formel); es war aber keineswegs seine Meinung, diese Combination als die allein gültige hinzustellen; er wollte nur damit andeuten, dass die Valenzen des Kobaltatoms nicht identisch seien. Ueber das Verhältniss zwischen Purpureo- und Roseosalze hatte man, als Blomstrand's „Chemie der Jetztzeit" erschien, nur unsichere Vorstellungen, und Blomstrand meinte wie die Meisten damals, das Roseochlorid sei nur ein einfaches Hydrat des Purpureochlorids. Erst neun Jahre nach der Publication der „Chemie der Jetztzeit" schrieb ich meine erste Arbeit über die Kobaltbasen, nämlich die Abhandlung von den Chloropurpureokobaltsalzen, und wies nach, dass dieselben vollständige Analoga des Chlorids von Gros sind. Blomstrand schloss sich sogleich dieser Auffassung an und stellte jetzt für das Chloropurpureokobaltchlorid die Constitutionsformel $Co\begin{matrix}.Cl\\.a.a.a.Cl\end{matrix}$ (oder eigentlich die doppelte) auf[1]), eine Anschauung, an welche ich mich bisher angeschlossen habe, weil die Frage, solange man nur Ammoniakbasen von Kobalt kannte, kaum experimentell zu lösen war. Jetzt kennen wir indessen eine ausgeprägte Reihe Purpureosalze, deren Constitution wenigstens mit einem sehr hohen Grade von Wahrscheinlichkeit mit $Co\begin{matrix}.Cl\\.a.a.a.a.Cl\end{matrix}$ analog ist. Es ist dann natürlich zu schliessen, dass alle Pentaminpurpureosalze die entsprechende Constitution haben, wenigstens bis man positive Gründe für die Auffassung hat, welche sich in Blomstrand's Formel ausgedrückt findet. Andere sind nämlich, mit trivalentem Kobalt und mit der ganzen Grundauffassung von der Constitution der Metallamine, welche jetzt in so vielen Fällen ihre Gültigkeit gezeigt hat, nicht möglich.

Kopenhagen, Februar 1890. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

[1]) Ber. 12, 1729.

Ueber Metalldiaminverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

IV. Nachtrag zu den Aethylendiamin-Dichloropraseokobaltsalzen.

Aethylendiamin-Dichloropraseokobalt-Platinchlorür,

$$2(Cl_2 . \overset{III}{Co} . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Cl),\ PtCl_2.$$

Wird aus der wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 10) sofort abgeschieden als glänzend-krystallinischer, etwas dunkelgrüner Niederschlag; derselbe wird mit Wasser, worin er unlöslich, gewaschen. In Weingeist ist er absolut unlöslich. Unter dem Mikroskop zeigt er rhomboïdale Tafeln von 52°—53°. Häufig sind sie an den spitzen Winkeln zusammengewachsen, oftmals wie in einander eingeschoben, so dass sie als gezahnte Aggregate erscheinen. Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100°.

0,4692 Grm. (bei 100° getrocknet) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,6410 Grm. AgCl und 0,2848 Grm. $CoSO_4$ + Pt, worin 0,1107 Grm. Pt gefunden wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
2 Co	118	14,10	14,12
Pt	195	23,30	23,60
8 Cl	284	33,93	33,80

Aethylendiamin-Dichloropraseokobalt-Dithionat,

$$(Cl_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2)_2 . S_2O_6.$$

Wird wie das isomere Violeosalz (s. unten S. 453) dargestellt, ist aber nicht ganz so schwerlöslich. Die mikroskopische Gestalt ist früher[2]) beschrieben worden. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl. Bei 100° verknistert es wie so viele wasserfreie Salze; aber die Krystalle

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 19.

behalten ihren Glanz, und bei gehöriger Vorsicht auch ihr Gewicht.

0,3245 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) wurden mit Wasser und etwas Natron erwärmt, wobei eine rothe, durch Silbersalze fällbare Lösung von dem entsprechenden Roseosalze entsteht. Nach Zusatz von Silbernitrat und nachher von überschüssiger Salpetersäure wurden 0,2823 Grm. AgCl erhalten.

		Rechnung:	Gefunden:
4 Cl	142	21,53	21,52.

Aethylendiamin-Dichloropraseokobalt-Bromid, $Cl_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Br$.

Eine Lösung von 2,7 Grm. des Chlorids in 10 Ccm. Wasser scheidet, mit 10 Ccm. concentrirter Bromwasserstoffsäure vermischt, fast sogleich einen reichlichen, grünen, krystallinischen Niederschlag ab. Derselbe ist mehr gelblichgrün als Dichlorochlorid-Chlorwasserstoff[1]), aber von derselben mikroskopischen Gestalt und denselben optischen Eigenschaften. Er wird unter Saugen mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen und, vom Filter getrennt, neben Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet. Wahrscheinlich besteht die Verbindung zunächst aus $Cl_2 . Co . en_2 . Br$, HBr, aq., fährt aber fort, über Kalihydrat Bromwasserstoff zu verlieren, so dass zuletzt ein mattgrünes Pulver zurückbleibt, dessen wässrige Lösung vollständig neutral reagirt, und welches nach der Analyse aus $Cl_2 . Co . en_2 . Br$ besteht.

0,4289 Grm. (welche bei 100° nur schwache Spuren verloren hatten) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,1025 Grm. Co_6O_7, die in 0,2035 Grm. $CoSO_4$, und 0,6144 Grm. Ag(Cl, Br), die in 0,5565 Grm. AgCl verwandelt wurden.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	17,88	18,02
$2 C_2H_4N_2H_4$	120	36,36	—
2 Cl	71	21,52	21,28
Br	80	24,24	24,22
$Cl_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Br$		100,00	—

Indessen war es hierdurch nicht bewiesen, dass das Salz eine Dichloroverbindung war. Deshalb wurde das Salz in

[1]) A. a. O. S. 24.

kaltem Wasser gelöst, und die gesättigte Lösung in sehr überschüssige verdünnte Salpetersäure (1:2) einfiltrirt, wobei sich sofort ein grüner, krystallinischer Niederschlag abschied, dem Dichloronitrat vollständig ähnlich. Die Analyse zeigte, dass die zuerst mit verdünnter Salpetersäure, schliesslich mit Weingeist gewaschene und lufttrockene Verbindung, welche bei 100° nur Spuren verlor, in der That das Dichloronitrat darstellte:

0,3797 Grm. (bei 100° getrocknet) lieferten nach Schmelzen mit Soda 0,3474 Grm. AgCl, welche, im Chlorstrom erhitzt, kaum an Gewicht verloren, und 0,0942 Grm. Co_3O_7, welche in 0,1877 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurden. Somit enthielt das Salz 22,67 % Cl und 18,90 % Co. (Rechnung für Dichloronitrat: 22,76 % und 18,94 %).

V. Aethylendiamin-Dibromopraseokobaltsalze.

In meiner ersten Abhandlung über Metalldiaminverbindungen habe ich[1]) ausgesprochen, dass wie die Purpureo-, so auch die Praseosalze nach den radicalen elektronegativen Elementen in mehrere Gruppen zerfallen. Als Beweis hierfür mögen die Aethylendiamin-Dibromopraseokobaltsalze dienen. Der Ausgangspunkt derselben ist das

Aethylendiamin-Dibromopraseokobaltbromid,
$Br_2 . Co . (C_2H_4N_2H_4)_2 . Br$.

Dasselbe kann dargestellt werden 1. durch zweimaliges Abdampfen des Dichlorochlorids mit seinem fünffachen Gewicht concentrirter Bromwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne, Trocknen des Rückstandes bei 100° und Auswaschen zuerst mit etwas kaltem Wasser, schliesslich mit Weingeist. 2. Leichter und in der berechneten Menge erhält man das Salz beim Zerreiben von 5 Grm. Dichlorochlorid mit dem aus 12 Grm. Silbernitrat frisch gefällten und ausgewaschenen Silberoxyd und mit Wasser, Versetzen des rothen, ein Roseohydrat[2]) enthaltenden Filtrats mit 10 bis 12 Ccm. concentrirter Bromwasserstoffsäure, Verdampfen zur Trockne, Zerreiben des trocknen, gelbgrünen

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 16 oben.
[2]) Vergl. a. a. O. S. 20—21.

Rückstandes und Trocknen desselben bei 102° – 105° in 24 Stunden. Das Salz ist zeisiggrün und löst sich viel schwieriger in Wasser als das Dichlorochlorid.

0,4202 Grm. (nach 1 dargestellt; bei 100° getrocknet) gaben nach Schmelzen mit Soda eine Menge Co_6O_7, die in 0,1547 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurde, und 0,5685 Grm. AgBr, die, nach Erhitzen in Chlor bis zum constanten Gewicht, 0,4327 Grm. AgCl lieferten.

0,3822 Grm. (nach 2 dargestellt; bei 100° getrocknet) lieferten auf dieselbe Weise 0,1429 Grm. $CoSO_4$, 0,5160 Grm. AgBr und 0,3927 Grm. AgCl.

		Rechn.:	Gefunden:			
Co	59	14,08	14,01	14,22	—	
$2C_2H_4N_2H_4$	120	28,64	—	—	—	
3 Br	240	57,28	57,56	57,41	57,45	57,34
$Br_2.Co.C_2H_4N_2H_4.Br$	419	100,00	—	—	—	

Ein Theil des Salzes löst sich in etwas weniger als 25 Theilen kaltem Wasser. Die Lösung ist mehr gelbgrün als die des Dichlorochlorids. Beim Erwärmen löst sich mehr, bald aber durchläuft die Flüssigkeit ähnliche Farbennüancen wie die Dichlorochloridlösung, und beim Sieden wird sie tief roth, fast carmoisinroth. In absolutem Weingeist ist das Salz unlöslich. Jedoch wird die wässrige, gesättigte Lösung nicht durch mehrere Volume absoluten Alkohols gefällt, aber bei nachherigem allmählichem Zusatz von Aether scheidet sie lichtgrüne Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop denen des Dichlorochlorids sehr ähnlich sind.

Eine vierprocentige, kalt und frisch bereitete Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Halbverdünnte Salzsäure fällt nicht. — Verdünnte Salpetersäure liefert bald, besonders beim Schütteln und Reiben der Wände mit einem Glasstab, krystallinisches Dibromonitrat (s. unten). — Jodkaliumlösung fällt kaum, aber festes Jodkalium scheidet fast sofort braungelben Niederschlag ab. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe, der sicherlich das Dibromojodid darstellt, ganz kurze, schief abgeschnittene, sechsseitige Prismen, oftmals zu vielerlei Aggregaten, besonders kreuzförmigen, verwachsen.

Natriumplatinbromid fällt vollständig. Der Niederschlag ist orangeroth bis braungelb und besteht aus dem Platinbromiddoppelsalz (s. unten). — Kaliumquecksilberbromid

fällt hellgelbgrün, kaum krystallinisch (s. unten). — Natriumdithionat fällt sofort und fast vollständig das prächtig grasgrüne, krystallinische Dibromodithionat (s. unten). — Kaliumchromat fällt nicht; Kaliumdichromat verhält sich wie gegen das Dibromonitrat. — Ferrocyankalium färbt die Flüssigkeit so intensiv blutroth, dass die Farbe nur in dünnen Schichten erkennbar ist. Ferridcyankalium (mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure) fällt sofort einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen, schief abgeschnittenen, flachen Nadeln oder rhomboïdalen Tafeln.

Aethylendiamin-Dibromopraseokobaltbromid-Bromwasserstoff,

$Br_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Br, HBr, 2H_2O$.

In conc. Bromwasserstoffsäure von 1,46 spec. Gew. ist das Dibromobromid schwer löslich; doch färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte ziemlich stark grün. Beim Kochen löst es sich recht leicht zu einer fast undurchsichtigen Flüssigkeit, welche beim langsamen Erkalten breite, stark glänzende, smaragdgrüne Blätter absetzt. Dieselben sind denen des Dichlorochlorid-Chlorhydrats sehr ähnlich. Sie werden von der Flüssigkeit durch Filtriren unter Saugen durch ein feines Platindrahtnetz getrennt und neben Vitriolöl und Kalihydrat getrocknet. Wasser zersetzt sie augenblicklich zu Dibromobromid und Bromwasserstoff.[1])

0,2370 Grm. (welche, wie erwähnt, getrocknet waren und dann in 48 Stunden neben Vitriolöl und Kalihydrat nichts verloren hatten) ergaben nach Schmelzen mit Soda u. s. w. 0,0689 Grm. $CoSO_4$ und 0,3342 Grm. AgBr.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	11,01	11,07
4 Br	320	59,70	60,00

[1]) Diese merkwürdigen sauren Verbindungen scheinen, was ich erst später bemerkt habe, auch bei den Ammoniak-Praseokobaltsalzen vorzukommen. Wenigstens heisst es bei F. Rose (Untersuch. üb. ammoniakal. Kobalt-Verbind., Heidelberg, 1871, S. 43): „Diese“ (in stark salzsaurer Lösung gebildeten Nadeln des Praseochlorids) „bleiben in der Mutterlauge mit rein grasgrüner Farbe durchsichtig, werden aber beim Abwaschen mit verdünnter Säure oder Wasser matt und lauchgrün.“ So ist eben das Verhalten der sauren Aethylendiaminpraseosalze beim Uebergang zu normalem Chlorid oder Bromid.

Aethylendiamin-Dibromopraseokobaltnitrat,
$Br_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . NO_3$.

Befeuchtet man 2 Grm. Dibromobromid mit verdünnter Schwefelsäure, so gelingt es leicht, dasselbe in 50 Ccm. kaltem Wasser zu lösen, und diese Lösung ist weniger geneigt als die neutrale, ihre Farbe zu ändern. Wird die Flüssigkeit jetzt in 200 Ccm. verdünnte Salpetersäure (1:2) einfiltrirt, so scheidet sich, besonders bei starkem Umrühren, das Dibromonitrat in glänzenden Krystallschuppen, sehr nahe von der blendenden Farbe des Schweinfurtergrüns, aus. Das Salz darf nicht zu lange unter der Flüssigkeit stehen bleiben, da die freigemachte Bromwasserstoffsäure ziemlich schnell von Salpetersäure von der anzuwendenden Stärke unter Bromausscheidung zersetzt wird. Die Krystalle werden mit derselben Salpetersäure und zuletzt säurefrei mit Weingeist von 95° Tr. gewaschen, welch' letzterer nicht löst. Das Dibromonitrat scheidet sich nicht so vollständig wie das Dichloronitrat ab; doch gelingt es unschwer 75% bis 80% der theoretischen Ausbeute zu erhalten. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als rhombische Tafeln von 82°, somit mit dem Dichloronitrat isomorph. Bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4498 Grm. (bei 100° getrocknet) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,0886 Grm. Co_6O_7, die in 0,1717 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurden, und 0,4235 Grm. AgBr.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	14,71	14,96
2Br	160	39,91	40,07

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich mit hell gelbgrüner Farbe. Aus der Lösung fällt Wasserstoffplatinchlorid sofort hell gelbgrünes, krystallinisches Dibromo-Platinchlorid (s. unten); Natriumquecksilberchlorid sofort einen schönen, etwas blassgrünen Niederschlag, deutlich krystallinisch und unter dem Mikroskop dünne, zu feder- oder farrenkrautähnlichen Aggregaten verwachsene Nadeln zeigend; Kaliumdichromat giebt bald einen grünlichgelben, krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop rhomboïdale Tafeln zeigt, oftmals zu vierstrahligen Sternen verwachsen; Silbernitrat

giebt sofort nur eine Opalisirung, aber sehr bald fällt Bromsilber nieder unter Rothwerden der Flüssigkeit.

Aethylendiamin-Dibromopraseokobalt-Platinchlorid, $2(Br_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Cl), PtCl_4, 3H_2O$.

Aus der Lösung von 1 Th. Dibromonitrat in 150 Thln. Wasser scheidet eine 10procent. Lösung von Wasserstoffplatinchlorid das Salz ab als glänzende, halbcentimeterlange, gelbgrüne, flache, schief abgeschnittene Nadeln, in Wasser keineswegs unlöslich, daher mit Weingeist zu waschen und an der Luft zu trocknen. Neben Vitriolöl oder bei 100° verliert das Salz alles Wasser, nimmt aber beim Stehen in feuchter Luft nur $^2/_3$ desselben wieder auf.

0,5051 Grm. (lufttrocken) verloren bei 100° 0,0227 Grm. unter starker Verwitterung und lieferten nach Schmelzen mit Soda ein Gemenge von Co_6O_7 + Pt, das in 0,2250 Grm. $CoSO_4$ + Pt verwandelt wurde, worin 0,0869 Grm. Pt, somit 0,1381 Grm. $CoSO_4$ gefunden wurden. Ausserdem wurden 0,7112 Grm. Ag(Cl, Br) und 0,6332 Grm. AgCl erhalten.

0,3605 Grm. (lufttrocken) wogen nach Stehen über Vitriolöl bis zu constantem Gewicht 0,3438 Grm., dann nach Stehen über Wasser 0,3551 Grm.

		Rechnung:	Gefunden:	
2 Co	118	10,87	10,90	—
$4 C_2H_4N_2H_4$	240	22,10	—	—
4 Br	320	29,46	29,07	—
6 Cl	213	19,61	19,59	—
Pt	195	17,96	18,01	—
$[Br_2.Co(C_2H_4N_2H_4)_2Cl]_2.PtCl_4$	1086	100,00	—	—
$2 H_2O$	36	3,21	—	3,18
$3 H_2O$	54	4,74	4,49	4,63

Aethylendiamin-Dibromopraseokobalt-Platinbromid, $2(Br_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Br), PtBr_4$.

Aus der Lösung von 1 Grm. des Bromids in 100 Ccm. wurde, auf Zusatz von 1 Grm. $Na_2PtBr_6, 6H_2O$, in 50 Ccm. Wasser gelöst, das Salz erhalten als braungelber, glänzend krystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, schief farrenkrautähnlichen Aggregaten bestehend, oftmals zu vierstrahligen Sternen verwachsen. Im Gegensatz zu dem Platinchloriddoppelsalz, aber in Uebereinstimmung mit dem Dichloro-Platinchloridsalz ist es wasserfrei.

0,4315 Grm. (an der Luft getrocknet) verloren nichts neben Vitriolöl und ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,5978 Grm. AgBr; 0,1122 Grm. Co_3O_7 + Pt; 0,1639 Grm. $CoSO_4$ + Pt und 0,0631 Grm. Pt.

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	8,72	8,88
$4C_2H_4N_2H_4$	240	17,74	—
Pt	195	14,41	14,62
10Br	800	59,14	58,96
$(Br_2.Co.en_2Br)_2.PtBr_4$	1353	100,00	—

Aethylendiamin-Dibromopraseokobalt-Quecksilberbromid, $Br_2.Co.[C_2H_4N_2H_4)_2.Br, HgBr_2$.

1 Grm. Dibromobromid, in 50 Ccm. Wasser gelöst, wurde mit $^1/_8$-normalem Kaliumquecksilberbromid, K_2HgBr_4, gefällt. Die Fällung war fast eine vollständige. Der Niederschlag war hell gelbgrün und zeigte sich selbst bei 500maliger Vergrösserung nur körnig-krystallinisch. Er wurde einmal mit Wasser, dann vollständig mit Weingeist von 95%, der gar nicht löst, ausgewaschen. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl noch bei zweistündigem Erhitzen auf 100°.

0,4948 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) wurden in lauwarmer Cyankaliumlösung gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Erhalten wurden 0,1443 Grm. HgS.

		Rechnung:	Gefunden:
Hg	200	25,67	25,24

Aethylendiamin-Dibromopraseokobalt-Dithionat, $(Br_2.Co.[C_2H_4N_2H_4]_2)_2.S_2O_6$.

Aus der Lösung des Bromids in etwa 25 Thln. Wasser scheidet Natriumdithionat das Salz in prachtvoll grasgrünen, glänzenden, blättrigen Krystallen ab, mit kaltem Wasser zu waschen. 80%—85% der theoretischen Ausbeute. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag spitze, rhomboïdale Tafeln, häufig mit eingebogenen Kanten. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl und ist wasserfrei. In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in verdünntem Natron aber leicht mit rother Farbe.

0,4126 Grm. (neben Vitriolöl getrocknet) wurden in Wasser unter Zusatz von etwas Natron gelöst; dann wurde Silbernitrat und schliesslich

überschüssige Salpetersäure zugefügt. Erhalten wurden 0,3679 Grm. AgBr. Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Silber durch Salzsäure abgeschieden, das Filtrat mit Natron schwach übersättigt und zur Trockne verdampft; der Rückstand mit Soda und Salpeter geglüht. So wurden schliesslich 0,1530 Grm. $CoSO_4$ und 0,2335 Grm. $BaSO_4$ erhalten.

		Rechnung:	Gefunden:
$2Co$	118	14,08	14,12
$4C_2H_4N_2H_4$	240	28,64	—
$4Br$	320	38,19	38,19
S_2O_6	160	19,09	19,39
$(Br_2.Co.en_2)_2S_2O_6$	838	100,00	—

VI. Aethylendiamin-Dichlorovioleokobaltsalze.

Schon in meiner ersten Arbeit über Metalldiaminverbindungen[1]) erwähnte ich, dass das Dichloropraseochlorid beim Erhitzen oder längeren Stehenlassen seiner wässrigen Lösung in ein violettes Salz übergeht. Es hat sich gezeigt, dass letzteres isomer mit dem Praseosalze ist und den Ausgangspunkt einer mit den Praseosalzen isomeren Reihe violetter Salze bildet, welche ich, da sie ganz wie die Dichloropraseosalze 2 Aequ. radicales Chlor enthalten, Dichlorovioleokobaltsalze nenne.

Aethylendiamin-Dichlorovioleokobaltchlorid,

$$Cl_2.\overset{III}{Co}.[C_2H_4N_2H_4]_2.Cl.$$

Zur Darstellung löst man etwa 5 Grm. bei 100° getrocknetes, ganz säurefreies Dichloropraseochlorid in 50 Ccm. Wasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne ein und trocknet den Rückstand im Luftbade bei 102°—103° bis zum constanten Gewicht. Die Umbildung ist allerdings nicht ganz, aber doch annähernd vollständig, und Gewichtsveränderung findet dabei nicht statt. Bis auf einige Milligramme erhält man genau das Gewicht des angewandten Praseosalzes. Zur Reinigung von noch vorhandenem Praseochlorid wird der Rückstand mit wenig kaltem Wasser übergossen, welches, da das Violeosalz weit schwieriger löslich ist als das Praseosalz, zuerst letzteres auflöst. Nach einiger Zeit wird die Lösung

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 17 u. 18.

abgegossen, und die Masse wieder mit wenig kaltem Wasser ausgezogen. Dies wird wiederholt, bis die Lösung rein tiefviolett erscheint. Jetzt wird die Masse zerquetscht, noch einmal mit etwas kaltem Wasser behandelt, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. So wurden aus 5 Grm. Praseochlorid 3,5 bis 4,3 Grm. rohes Violeosalz gewonnen. Die abgegossenen Flüssigkeiten werden bei der nächsten Darstellung mit verarbeitet.

Das so dargestellte Salz ist ein violettes, gröbliches Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus amorphen Bruchstücken bestehend erscheint, die das Licht mit prachtvoll violetter Farbe durchlassen. Das lufttrockne amorphe Salz enthält 1 Mol. Wasser (gef. 6,10 %; Rechn. 5,93 %), welches es bei 100° allmählich verliert und dann aus feuchter Luft wieder aufnimmt (gef. 6,43 %, berechn. 6,38 %). Die wässerige Lösung erscheint ebenso intensiv und fast noch schöner violett gefärbt, wie die weingeistige Lösung von Methylviolett, ungeachtet dass das Salz wenigstens 25 Thl. kaltes Wasser zur Lösung erfordert. In Weingeist löst es sich nicht. Jedoch wird es selbst aus der gesättigten wässerigen Lösung kaum durch Weingeist gefällt. Setzt man aber jetzt Aether in Antheilen hinzu, so scheidet sich fast alles Salz ab als prachtvoll glänzender, tief violetter, krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als flache, schief abgeschnittene, dichroitische Nadeln (∥ rosenroth, + blauviolett, fast blau). Das lufttrockene krystallinische Salz verliert bis 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers und nimmt aus feuchter Luft kein Wasser auf. Die wässrige Lösung wird beim Stehen bald röther, sicher indem sie in dasselbe Roseosalz übergeht, welches die Praseosalze durch Natron oder Silberoxyd bilden. Doch dauert es lange, bevor diese Umbildung eine vollständige wird. Wird das Violeochlorid in halbverdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 100° getrocknet, so wird absolut dasselbe Gewicht an malachitgrünem Dichloropraseochlorid erhalten.

0,4044 Grm. krystallisirtes, bei 100° getrocknetes Violeochlorid gaben so 0,4045 Grm. bei 100° getrocknetes Praseosalz.

Die frisch bereitete, kalt gesättigte Lösung des Dichlorovioleochlorids zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt, besonders beim starken Rühren mit dem Glasstabe, doch keineswegs vollständig, einen schön violetten, krystallinischen Niederschlag des Dichloronitrats (s. unten).

Chlor- und Bromwasserstoffsäure sind ohne fällende Wirkung; aber festes Jodkalium scheidet fast alles Kobalt als dunkelvioletten, krystallinischen Niederschlag, zweifellos vom Dichlorojodid, ab. Unter dem Mikroskop zeigt derselbe dicke, schief abgeschnittene, oftmals rhomboëderähnliche Prismen, wie das Chlorid dichroitisch. Nicht selten sind die Prismen zu breiten, oblongen, stumpf sechseckigen Sternen verwachsen. Auch festes Bromkalium fällt, obwohl nicht so vollständig, wie Jodkalium. Der Niederschlag ist violett, krystallinisch, gleicht unter dem Mikroskop vollständig dem Chlorid und ist dichroitisch wie dieses.

Wasserstoffplatinchlorid fällt fast sofort und fast vollständig einen deutlich krystallinischen, violetten Niederschlag des Platinchloriddoppelsalzes (s. unten). Kaliumplatinchlorür fällt beim Schütteln annähernd vollständig schön glänzendes, violettes Platinchlorürdoppelsalz (s. unten). Natriumquecksilberchlorid scheidet sofort und sehr annähernd vollständig das glänzende, blättrigkrystallinische Quecksilberdoppelsalz ab (s. unten).

Natriumdithionat giebt beim Schütteln und Umrühren eine annähernd vollständige violette, krystallinische Fällung vom Dichlorodithionat (s. unten). Kaliumdichromat erzeugt beim Umrühren einen gelbbraunen, glänzend krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus ziemlich grossen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln bestehend erscheint.

Ferrocyankalium fällt nicht, färbt aber die Lösung blutroth. Ferridcyankalium, Fluorsiliciumwasserstoff, Ammoniumsulfat und Kaliumchromat sind ohne fällende Wirkung.

Aethylendiamin-Dichlorovioleokobalt-Platinchlorid,

$$2Cl_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2Cl, PtCl_4.$$

Löst man 1 Thl. des Chlorids in 50 Thl. kaltem Wasser unter Schütteln und versetzt die filtrirte Lösung mit 3 Mol. $H_2PtCl_6 . 6H_2O$ in 10procent. Lösung, so fällt das Doppelsalz

annähernd vollständig aus, und das Filtrat ist stark gelb gefärbt als Zeichen, dass das Salz weniger als $3PtCl_4$ enthält. Der violette, deutlich krystallinische Niederschlag wird ein paar Mal mit Wasser, worin er jedoch nicht ganz unlöslich, und dann mit Weingeist, welcher gar nicht löst, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 95 % der theoretischen. Unter dem Mikroskop zeigt das Salz eigenthümlich krummästige Aggregate, denen einiger Haloidopurpureo-Platinchloriddoppelsalze annähernd ähnelnd. Aus sehr verdünnten Lösungen erscheinen oftmals vierstrahlige Sterne. Bei 100° gehen nur Spuren hygroskopischen Wassers fort.

0,5070 Grm. (bei 100°) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,7888 Grm. AgCl und 0,1990 Grm. $Co_6O_7 + Pt$, die in 0,2825 Grm. $CoSO_4 + Pt$ verwandelt wurden mit einem Gehalt von 0,1103 Grm. Pt.

		Rechn.:	Gefund.:	Praseosalz enthielt:
$2Co$	118	13,00	12,93	12,81
$4C_2H_4N_2H_4$	240	26,43	—	—
Pt	195	21,48	21,75	21,40
$10Cl$	355	39,09	38,88	38,96
$2Cl_2 . Co . en_2 . Cl, PtCl_4$	908	100,00	—	—

Aethylendiamin-Dichlorovioleokobalt-Platinchlorür, $2Cl_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2 . Cl . PtCl_2$.

Eine 10procent. Lösung von Kaliumplatinchlorür fällt aus der Lösung des Chlorids annähernd vollständig das Doppelsalz als prachtvoll glänzenden, violetten Niederschlag von mikroskopischen rhomboidalen Tafeln von 66°. Etwas dichroitisch ($\parallel$ roth, + blauviolett). Der Niederschlag wird mit Wasser, das fast nicht, und ganz zum Schluss mit Weingeist, der gar nicht löst, gewaschen. Verträgt 100° ohne Gewichtsverlust.

0,4891 Grm. (bei 100°) ergaben 0,6692 Grm. AgCl, 0,2070 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,2691 Grm. $CoSO_4$ + Pt und 0,1146 Grm. Pt.

		Rechn.:	Gefund.:	Praseosalz enthielt:
$2Co$	118	14,10	14,13	14,12
$4C_2H_4N_2H_4$	240	28,67	—	—
Pt	195	23,30	23,43	23,60
$8Cl$	284	33,93	33,85	33,80
$2Cl_2 . Co . en_2 . Cl, PtCl_2$	837	100,00	—	—

Aethylendiamin-Dichlorovioleokobalt-Quecksilberchlorid, $Cl_2.Co.[C_2H_4N_2H_4]_2.Cl$, $HgCl_2$.

Die filtrirte Lösung des Chlorids (etwa 1 : 30) wird mit reichlich $^1/_4$ normalem Natriumquecksilberchlorid versetzt, wobei sich das Doppelsalz sofort in lila-violetten Schuppen abscheidet, in überschüssigem Fällungsmittel fast unlöslich, in Wasser sehr schwer löslich, in Weingeist fast absolut unlöslich. Daher wäscht man zuerst ein paar Mal mit Wasser, dann mit Weingeist, bis die Waschflüssigkeit quecksilberfrei oder doch nur eine kaum erkennbare Färbung mit Schwefelammonium giebt. Unter dem Mikroskop zeigt das Salz sich aus eigenthümlichen, breit garbenförmigen Aggregaten von flachen, abgerundeten oder spiessigen Nadeln bestehend. Das lufttrockne Salz verliert nichts neben Vitriolöl.

0,4458 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten nach Auflösung in lauwarmer Cyankaliumlösung 0,1846 Grm. HgS.

		Rechn.:	Gefund.:	Praseosalz enthielt:
Hg	200	35,94	35,79	35,78

Aethylendiamin-Dichlorovioleokobalt-Nitrat, $Cl_2.Co.[C_2H_4N_2H_4]_2.NO_3$.

Zur Darstellung löst man 2 Grm. des Chlorids in 60 Ccm. kalten Wassers und versetzt die klare Lösung mit etwa demselben Volum verdünnter Salpetersäure unter starkem Umrühren. Der prächtig glänzende krystallinische, violette Niederschlag wird ein paar Mal mit verdünnter Salpetersäure, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 1,5 Grm., so dass die Fällung keineswegs vollständig ist. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als aus kleinen, aber scharf ausgebildeten, kurzen, schief abgeschnittenen Prismen bestehend. Das Nitrat ist weit schwieriger in Wasser löslich als das Chlorid; doch wird die kalt bereitete Lösung durch Wasserstoffplatinchlorid, wenigstens beim Schütteln gefällt; indessen besteht der Niederschlag hier (vgl. oben S. 451) fast ausschliesslich aus vierstrahligen Sternchen. Silbernitrat fällt nicht die kalt bereitete Lösung des Nitrats. Beim Kochen

oder längerem Stehen tritt vollständige Fällung ein unter Rothwerden der Flüssigkeit. Bei 100° verliert das Nitrat nur unerhebliche Spuren.

0,3953 Grm. (bei 100° getr.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,1000 Grm. Co_3O_7, 0,1971 Grm. $CoSO_4$ und 0,3616 Grm. AgCl.

		Rechn.:	Gefund.:	Praseosalz enthielt:
Co	59	18,91	18,98	18,94
2Cl	71	22,76	22,73	22,69

Aethylendiamin-Dichloroviolеokobalt-Dithionat, $(Cl_2 . Co . [C_2H_4N_2H_4]_2)_2 . S_2O_6$.

Beim Einfiltriren der Lösung von 2 Grm. des Chlorids in 60 Ccm. Wasser in die des Natriumdithionats erscheint sehr bald eine annähernd vollständige Fällung von violetten, glänzenden Krystallen, die sich unter dem Mikroskop als ungemein scharf ausgebildete, kurze, anscheinend trikline Prismen zeigen. Das Salz wird mit kaltem Wasser gewaschen, welches fast gar nicht löst, schliesslich wird dasselbe durch Weingeist verdrängt. Ausbeute an lufttrocknem Salz 2,15 Grm. Bei 100° verliert das Salz nur Spuren. Beim Erwärmen mit Wasser und wenig Natron löst es sich leicht mit rother Farbe und jetzt lässt sich alles Chlor durch Silbersalze abscheiden.

0,3631 Grm. (bei 100° getr.) wurden mit Wasser und etwas Natron erwärmt, und dadurch gelöst. Dann wurde Silbernitrat und zuletzt überschüssige Salpetersäure zugefügt. So wurden 0,3158 Grm. AgCl erhalten.

		Rechn.:	Gefund.:	Praseosalz enthielt:
2Cl	71	21,53	21,52	21,52

VII. Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobaltsalze.

In meiner ersten Abhandlung über Metalldiaminverbindungen[1]) führte ich unter den Reactionen des Aethylendiaminpraseochlorids Folgendes an: „Natron oder Ammoniak ändert sogleich die grüne Farbe in eine violettrothe, wahrscheinlich unter Bildung von einem basischen Roseosalz.“ Obschon nun diese Deutung, die Natronreaction betreffend, die richtige sein mag, so habe ich jetzt gefunden, dass die Ammoniakreaction

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 19.

eine ganz andere Wirkung andeutet. Das Ammoniak vereinigt sich einfach mit dem Praseosalze zu einem Chloropurpureosalze, welches sowohl Ammoniak als Aethylendiamin enthält, es entsteht nämlich das

Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobaltchlorid,

$$Cl.[\overset{III}{Co},\ NH_3,\ (C_2H_4N_2H_4)_2].Cl_2,\ 2H_2O.$$

Zur Darstellung versetzt man die wässrige Lösung des Aethylendiamin-Dichloropraseochlorids mit nicht zu viel verdünntem Ammoniak, und verdampft die sogleich etwas tiefviolettroth gewordene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, wobei ein dunkelrothes Gummi zurückbleibt. Löst man das Salz unter gelindem Erwärmen in Wasser, so entsteht eine intensiv kirschrothe Lösung, die beim Concentriren neben Vitriolöl vollständig zu dunkelgranatrothen, ziemlich grossen Nadeln erstarrt. Es ist bei der Darstellung wichtig, nicht zu viel Ammoniak zu verwenden, da sich sonst gleichzeitig, wenigstens beim Eindampfen, ein orangegelbes Salz (wahrscheinlich ein Luteosalz, $Co(NH_3)_2en_2Cl_3$) bildet, von welchem das Purpureosalz nicht leicht zu reinigen ist. In einem Versuch, wo 4,9588 Grm. reines, bei 100° getrocknetes und ganz neutral reagirendes Aethylendiaminpraseochlorid in einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen in 35 Ccm. kaltem Wasser gelöst und mit 4 Ccm. verdünntem Ammoniak (1 Ccm. = 0,0773 Grm. NH_3; 1 At. Kobalt des Praseosalzes entsprachen somit 3,82 Ccm. Ammoniak) versetzt wurde, färbte sich die dunkelgrüne Lösung sofort dunkelkirschroth, und gleichzeitig verschwand der Ammoniakgeruch gänzlich, während 35 Ccm. Wasser, mit 4 Ccm. derselben Ammoniakflüssigkeit versetzt, stark nach Ammoniak riechen. Die rothe Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rükstand bis zum constanten Gewicht von 103° getrocknet, was lange andauerte. Hiernach wog der Rückstand 5,260 Grm. (Rechn. für Praseochlorid + 1 NH_3 = 5,254). Aus diesem Versuche kann schon geschlossen werden, dass das Salz aus Praseosalz und 1 Mol. Ammoniak besteht, und dass es, falls es Krystallwasser enthält, dasselbe bei 100° verliert. Der Rückstand verändert

weder Farbe noch Gewicht beim Abdampfen zur Trockne neben Salzsäure und Trocknen bei 100°. Die beim Eindunsten mit Vitriolöl erhaltenen Krystalle sind zwar ziemlich gross, aber selten gut ausgebildet. Aus der wässrigen Lösung fällt das Salz auf Zusatz von Weingeist in rectangulären Prismen aus. In beiden Gestalten zeigt es Dichroismus (‖ dunkel violettroth, + gelbroth). Neben Vitriolöl verliert es langsam, bei 100° ziemlich schnell alles Wasser. Das gewässerte Salz zeigt dieselben Reactionen wie das entwässerte (s. unten). Aus der kaltwässrigen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung fällt Silbernitrat in der Kälte nur $^2/_3$ des Chlors als Chlorsilber (gef. 2,035 At. statt 2). Das Filtrat ist klar und zeigt selbst nach 24 Stunden in der Kälte kaum schwaches Opalisiren. Wird es mit Natron übersättigt, so geht es in ein Roseosalz über, und die Flüssigkeit wird gelbroth. Beim Uebersättigen mit Salpetersäure fällt nun das übrig gebliebene Chlor als Chlorsilber (gef. 0,965 At. statt 1) aus.

0,4578 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0483 Grm. und gaben in der Kälte 0,3954 Grm. AgCl. Das Filtrat, mit Natron und Salpetersäure, wie oben erwähnt, behandelt, lieferten noch 0,1872 Grm. AgCl.

0,5225 Grm. (lufttr.) verloren bei 100° 0,0562 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,6625 Grm. AgCl und eine Menge Co_6O_7, die in 0,2400 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurde.

0,3208 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 62,4 Ccm. N, feucht gemessen bei 16,2° und 781 Mm.

		Rechn.:		Gefunden:	
Co	59	19,52	—	19,55	—
5 N	70	23,14	—	—	23,29
$2C_2H_4$, 11 H	67	22,13	—	—	—
3 Cl	106,5	35,21	35,20	35,15	—
Cl . (Co, NH_3, en_2) . Cl_2	302,5	100,00	—	—	—
$2H_2O$	36	10,64	10,55	10,76	—

In kaltem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht. Eine kalt und frisch bereitete 4procent. Lösung ergab gegen Reagentien Folgendes:

Natriumdithionat fällt bald, beim Umrühren fast sogleich, das prächtig hoch- bis carmoisinrothe Chlorodithionat (s. unten). Beim Stehen ist die Fällung fast vollständig, und die obenstehende Flüssigkeit fast farblos.

Concentrirte Salzsäure fällt nicht. Bei Zusatz von Weingeist und Stehenlassen wird schliesslich fast alles Salz gefällt als mikroskopische rectanguläre Tafeln. Conc. Bromwasserstoffsäure fällt nicht. Bei längerem Stehen scheiden sich ziemlich grosse rectanguläre Prismen ab, mit verschiedenen Domen combinirt und von demselben Dichroismus wie das Chlorid. Verdünnte Salpetersäure fällt nicht. Bei Zusatz von Weingeist scheidet sich das Chloronitrat ab (s. unten). Verdünnte Schwefelsäure fällt nicht. Auf Zusatz von Weingeist wird allmählich Alles gefällt als carmoisinrother Niederschlag von undeutlicher Krystallwarzen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und scheiden sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Weingeist und Stehenlassen in deutlichen Rosetten von hellcarmoisinrothen, seideglänzenden Nadeln ab. Nach Waschen mit Weingeist und Trocknen an der Luft geben sie eine wässrige Lösung, welche durch Silbernitrat in der Kälte nicht, beim Erwärmen nur schwach gefällt wird, aber nach Zusatz von Natron und Uebersättigen mit Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber fallen lässt. Fluorsiliciumwasserstoffsäure scheidet beim längeren Stehen lange, dünne, rosenrothe Nadeln ab. Nach 24 Stunden ist die Fällung fast vollständig.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sehr bald einen matt hochrothen Niederschlag des Platinchloriddoppelsalzes (s. unten). Die Fällung scheint vollständig zu sein. Kaliumplatinchlorür fällt sogleich, besonders beim Schütteln, einen matt carmoisinrothen Niederschlag des Platinchlorürdoppelsalzes (s. unten). Quecksilberchlorid erzeugt eine rosenrothe Trübung, welche sich bei längerem Stehenlassen zu dunkelrothen, ölartigen Tropfen ansammelt.

Kaliumchromat fällt nicht. Kaliumdichromat erzeugt beim Schütteln fast sofort einen reichlichen, goldglänzenden, blättrig-krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als aus Rosetten von breiten Blättern bestehend erscheint. Aus verdünnteren Lösungen zeigen die Blätter sich fast (aber nicht ganz) quadratisch, an zwei gegenüberstehenden Ecken abgeschnitten.

Ferro- und Ferridcyankalium fällen nicht; beim Stehen wird die Lösung blutroth.

Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobalt-Platinchlorid,

$Cl.[Co, NH_3, en_2].Cl_2, PtCl_4, H_2O$,

fällt aus der Lösung des Chlorids auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid fast vollständig als matt hochrother krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigt es kleine Rosetten von undeutlich ausgebildeten breiten Nadeln. Selbst aus ausserordentlich verdünnter Lösung scheidet es sich allmählich ab, dann aber als mikroskopische, kleine rhomboidale Tafeln von etwa 86° und 94°. Dieselben sind durchsichtig mit eigenthümlich bräunlicher Farbe und dichroitisch (rosenroth; blassgelb). An der Luft scheint das Salz zu verwittern. Neben Vitriolöl getrocknet enthält es 1 Mol. Wasser, das bei wenig über 100° weggeht.

0,4958 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl ziemlich langsam 0,0095 Grm., dann bei 102° 0,0131 Grm. und gaben nach Schmelzen mit Soda u. s. w. 0,7381 Grm. AgCl, 0,2033 Grm. $Co_3O_7 + Pt$, 0,2583 Grm. $CoSO_4 + Pt$ und 0,1449 Grm. Pt, somit 0,1134 Grm. $CoSO_4$.

0,4833 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0085 Grm., dann bei 102° 0,0137 Grm.

		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	9,23	9,18	—
Pt	195	30,49	30,68	—
$NH_3, 2C_2H_4N_2H_4$	137	21,42	—	—
7 Cl	248,5	38,86	38,59	—
$Cl.(Co, NH_3, en_2)Cl_2, PtCl_4$	639,5	100,00	—	—
H_2O	18	2,74	2,71	2,89

Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobalt-Platinchlorür,

$Cl.[Co, NH_3, en_2].Cl_2, PtCl_2$.

Fällt aus der 1 procent. Lösung des Chlorids auf Zusatz von Kaliumplatinchlorür allmählich fast vollständig nieder als bräunlich-carmoisinrother krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigt es sich aus kurzen, ziemlich dicken, fast gerade abgeschnittenen Prismen, mit verschiedenen Domen combinirt, bestehend. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung erscheint sehr schwach carmoisinroth und ist so verdünnt, dass sie mit Wasserstoffplatinchlorid erst nach

längerem Stehenlassen einige spärliche Krystallaggregate absetzt. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4406 Grm. (bei 100° getr.) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0,5555 Grm. AgCl, 0,2141 Grm. Co_6O_7 + Pt, 0,2703 Grm. $CoSO_4$ + Pt, 0,1518 Pt, somit 0,1185 Grm. $CoSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	10,38	10,24
$NH_3, 2C_2H_4N_2H_4$	137	24,10	—
Pt	195	34,30	34,15
5Cl	177,5	31,22	31,19
$Cl.(Co,NH_3,en_2).Cl_2, PtCl_2$	568,5	100,00	—

Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobalt-Nitrat, $Cl.[Co,NH_3,en_2].2NO_3$,

wird als in Wasser leicht lösliche, blasscarmoisinrothe, dünne Nadeln erhalten beim Versetzen der Chloridlösung mit verdünnter Salpetersäure und dann mit reichlichem Weingeist, und Stehenlassen. Mit Weingeist zu waschen. Die wässrige Lösung giebt mit Natriumdithionat sehr bald Krystalle von Chlorodithionat. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, und das so getrocknete nichts bei 100°. Die wässrige Lösung wird in der Kälte durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber trübt sie sich beim Kochen. Wird sie zuerst mit Natron, dann mit Silbernitrat und schliesslich mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzt, so fällt alles Chlor als Chlorsilber aus.

0,4283 Grm. (bei 100° getr.) wurden, wie oben angegeben, behandelt und lieferten 0,1723 Grm. AgCl. Aus dem Filtrate wurde das überschüssige Silber durch Salzsäure abgeschieden, das Filtrat wurde eingeengt, mit Ammoniak schwach übersättigt, und das Kobalt als CoS abgeschieden, welches in 0,1883 Grm. $CoSO_4$ verwandelt wurde.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	16,60	16,73
Cl	35,5	9,99	9,95

Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureokobalt-Dithionat, $Cl.[Co,NH_3,en_2].S_2O_6$.

In kalten verdünnten Lösungen des Chlorids erzeugt Natriumdithionat bei kurzem Stehen oder sofort beim Umrühren einen prachtvollen, hoch- bis carmoisinrothen, krystallinischen Niederschlag. Sind die Lösungen nicht zu concentrirt, so ent-

stehen ziemlich grosse Krystalle, sind sie concentrirt, ein rothes Krystallpulver. Die Krystalle sind dichroitisch (violettroth, gelbroth) und zeigen sich unter dem Mikroskop als sehr schief (unter einem Winkel von etwa 41°) abgeschnittene vier- oder sechsseitigen Prismen. Die Fällung ist fast vollständig, und die kalte wässrige Lösung des Salzes sehr schwach gefärbt. Doch wird sie durch Natriumplatinchlorid gefällt; der grossen Verdünnung wegen erscheint aber das Platindoppelsalz hier als kleine rhomboidale Tafeln von den oben (S. 457) angeführten Winkeln. Bei 100° verliert das Dithionat nur Spuren hygroskopischen Wassers.

0,4027 Grm. (bei 100° getr.) wurden mit Wasser und etwas Natron erwärmt, die erhaltene gelbrothe Lösung, welche Roseosalz enthält, mit Silbernitrat versetzt und dann mit verdünnter Salpetersäure übersättigt. So wurden 0,1467 Grm. AgCl erhalten.

		Rechnung:	Gefunden:
Cl	35,5	9,07	9,01

Das Dichlorovioleochlorid giebt mit Ammoniak allerdings nicht die auffällige Farbenänderung wie das Praseosalz. Verdunstet man jedoch die gemischte Lösung vom Dichlorovioleochlorid mit etwas mehr als 1 Mol. Ammoniak auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Restbestand 24 Stunden auf 102° und lässt die conc. wässrige Lösung desselben neben Vitriolöl verdunsten, so erhält man Krystalle von genau demselben Ammin-Aethylendiamin-Chloropurpureochlorid wie aus dem Praseosalze. Gegen Reagentien zeigt es dasselbe Verhalten und die Zusammensetzung ist dieselbe.

0,5429 Grm. (des so erhaltenen lufttrocknen Chloropurpureochlorids) verloren bei 102° 0,0576 Grm. = 10,61 % (Rechn. für $2H_2O$ = 10,64 %). Aus der kalt bereiteten, mit Salpetersäure versetzten Lösung wurden durch Silbernitrat in der Kälte 0,4817 Grm. AgCl erhalten (= 23,54 % Chlor; Rechn. für 2 At. Chlor = 23,47 %). Das Filtrat war nach 24 Stunden noch fast vollständig klar und gab nach Uebersättigen mit Natron und dann mit Salpetersäure (vergl. oben S. 455) noch 0,2286 Grm. AgCl (= 11,66 % Chlor; Rechn. für 1 At. = 11,74 %).

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Februar 1890.

Zur Kenntniss des α-Dichlorsubstitutes der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure[1]);

von

Robert Otto und Georg Holst.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

I. Darstellung der α-Dichlorpropionsäure.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen, die im Folgenden besprochen werden sollen, bildete die α-Dichlorpropionsäure aus α-Dichlorpropionitril.

Den Process, welcher sich bei der Einwirkung von trockenem Chlorgase auf Cyanäthyl vollzieht, haben R. Otto, H. Beckurts und K. Voigt in verschiedenen Abhandlungen näher besprochen.[2]) Es entstehen dabei neben kleinen Mengen von Propionamid ein flüssiges und ein starres α-Dichlorpropionitril, wovon letzteres, nach seiner Ueberführung in Cyanurtriäthyl zu schliessen, wahrscheinlich als Hexachlorcyanurtriäthyl angesehen werden darf.[3]) Wenngleich schon früher festgestellt wurde, dass mit Steigerung der bei der Chlorirung obwaltenden Temperatur die Ausbeute an flüssigem α-Dichlorpropionitril erhöht, die an starrem Produkt aber vermindert wird, so fehlen doch quantitative Angaben hierüber. Es dürfte deshalb nicht überflüssig erscheinen, in einer Tabelle die gelegentlich der neueren Versuche gesammelten Erfahrungen hinsichtlich der quantitativen Ausbeuten mitzutheilen.

---

[1]) Wesentlich auf Grund von experimentellen Untersuchungen des Hrn. Holst, die derselbe neben den Resultaten anderer Untersuchungen, über welche demnächst berichtet werden wird, unter dem Titel: „Ueber α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und einige verwandte Verbindungen" in seiner Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde der philosophischen Fakultät der Universität Rostock i. J. 1889 vorgelegt hat.
Otto.

[2]) Siehe namentlich Ann. Chem. **116**, 195 u. **132**, 18. Ber. **10**, 263. Dies. Journ. [2] **36**, 78.

[3]) Der exakte Nachweis für diese Annahme ist während des Druckes dieser Abhandlung durch die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefriermethode geliefert worden. (Vergl. R. Otto: Das Molekulargewicht des starren α-Dichlorpropionitrils. Ber. **23**, 836.)

In je 500 Grm. Propionitril wurde durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknetes Chlorgas so lange eingeleitet, bis keine Absorption mehr stattfand. Von dem Reactionsprodukte wurde das bis 130° Uebergehende abdestillirt. In der Retorte hinterblieb alsdann ein hellgelb gefärbtes, verhältnissmässig reines, beim Erkalten fast völlig erstarrendes Produkt, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte. Setzt man die Destillation noch über 130° hinaus fort, so ergiebt sich ein mehr oder minder durch Zersetzungsprodukte verunreinigtes, dunkel gefärbtes, starres α-Dichlorcyanäthyl.

Bei der Rectification des Destillates ging dasselbe im wesentlichen bei 104° bis 107°, also der Siedetemperatur des reinen, flüssigen α-Dichlorpropionitrils über.

In Arbeit genommenes Propionitril	Dauer des Chlorirens	Temperat. der Luft oder d. die Retorte umgebend. Flüssigkeit	Gewicht des Gesammt-Reactions-Produktes	Ausbeute an flüssigem Propionitril; Siedep. 104°—107°	Ausbeute an starrem Propionitril; Schmelzp. 73°—74°	Summa theoretisch 1240 Grm.
500 Grm.	5 Tage	6—10°	1300 Grm.	500 Grm.	410 Grm.	910 Grm.
500 „	7 „	3— 5°	1320 „	400 „	600 „	1000 „
500 „	10 „	0—10°	1320 „	500 „	480 „	980 „
500 „	8 „	30°	1350 „	700 „	350 „	1050 „
500 „	9 „	5—10°	1320 „	560 „	430 „	990 „
500 „	7 „	5—10°	1370 „	600 „	460 „	1060 „

Die Ueberführung des flüssigen α-Dichlorpropionitrils ging nach dem von R. Otto und H. Beckurts dafür angegebenen Verfahren[1]), durch Erhitzen mit einem Gemische von Schwefelsäure und Wasser, leicht und fast quantitativ von statten.

II. Darstellung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und der Pyrocinchonsäure.

Durch Einwirkung von sog. molekularem Silber auf α-Dichlorpropionsäure entstehen neben einander, wie R. Otto und H. Beckurts nachgewiesen haben[2]), zwei Säuren, eine chlorhaltige von der Zusammensetzung einer Chloradipinsäure und eine chlorfreie, mit der Pyrocinchonsäure identische, nur

[1]) Ber. 9, 1876. [2]) Das. 10, 1503 u. 18, 825.

in Form ihres Anhydrids bekannte Verbindung. Erstere bildet sich, wenn auf je 2 Mol. der Dichlorpropionsäure 2 Atome, letztere, wenn darauf 4 Atome Silber einwirken, gemäss den Gleichungen:

I. $$\begin{matrix} CH_3-CCl_2-COOH \\ CH_3-CCl_2-COOH \end{matrix} + 2Ag = \begin{matrix} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{matrix} + 2AgCl.$$

II. $$\begin{matrix} CH_3-CCl_2-COOH \\ CH_3-CCl_2-COOH \end{matrix} + 4Ag = \begin{matrix} CH_3-C-COOH \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix} + 4AgCl.$$

Nach ihrer Entstehung aus α-Dichlorpropionsäure wurde die eine Säure als α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, die andere als Dimethylfumarsäure angesprochen.

Zur Ueberführung in diese Säuren erhitzten R. Otto und H. Beckurts eine Lösung der α-Dichlorpropionsäure in dem mehrfachen Volum Benzol etwa mit dem vierfachen Gewichte molekularen Silbers am Rückflusskühler 40 bis 70 Stunden eben bis zum Sieden der Flüssigkeit und entzogen dem Reactionsprodukte die Pyrocinchonsäure wie die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure mit grossen Mengen heissen Benzols. Aus dem Benzolauszuge scheidet sich beim Erkalten und Eindunsten zunächst nur die Dichlordimethylbernsteinsäure, und erst durch Versetzen der von dem Benzol völlig befreiten Mutterlauge mit Wasser die Pyrocinchonsäure ab. Beide Säuren wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, die Pyrocinchonsäure noch besser durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt.

Bei 40 bis 70 stündigem Erhitzen ergaben sich bei sechs Versuchen aus je 100 Grm. Dichlorpropionsäure durchschnittlich 10 Grm. jeder der beiden Säuren, während nach der Theorie etwa das Dreifache erwartet werden konnte.

Es schien hiernach angezeigt, zu versuchen, ob nicht unter veränderten Bedingungen bessere Ausbeuten zu erzielen seien. In der unten angeführten Tabelle finden sich die Resultate der diesbezüglichen Versuche, bei welchen im Allgemeinen nach den Angaben von R. Otto und H. Beckurts verfahren wurde, wiedergegeben.

Die Abweichungen von dem früheren Verfahren ergeben sich aus Folgendem.

Dem Gemisch aus Dichlorpropionsäure und Silber wurde nur so viel Benzol zugefügt, dass das Silber gerade von der Flüssigkeit bedeckt war, da sich zeigte, dass ein grösserer Zusatz von Benzol mindestens nicht fördernd auf den Process einwirkt. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeitabschnitten wurde der Process unterbrochen, und die erhaltene Masse nicht mit Benzol, sondern mit Aether ausgezogen, da dieser sowohl die in Benzol schwer lösliche Dichlordimethylbernsteinsäure, als auch die Pyrocinchonsäure mit Leichtigkeit aufnimmt, sich ausserdem leicht mit Benzol und Dichlorpropionsäure mischt und so ein Mittel bietet, dem Gemische von Chlorsilber und unverändert gebliebenem Silber alle diese Körper weit leichter zu entziehen, als dies mittelst Benzol möglich ist.

Die vereinigten Auszüge wurden dann durch Destillation vom Aether, hierauf durch freiwilliges Verdunsten vom Benzol befreit, und aus dem gelben, öligen Rückstande die meist schön ausgebildeten Krystalle der Dichlordimethylbernsteinsäure entfernt. Wenn nun eine Probe der Mutterlauge mit Wasser versetzt eine Trübung von Pyrocinchonsäure ergab, so wurde letztere aus der ganzen Menge der Mutterlauge durch Wasser abgeschieden und gesammelt. Falls übrigens die Pyrocinchonsäure schon in einigermaassen beträchtlicher Menge vorhanden war, so schied sich der grösste Theil derselben bereits freiwillig aus der bezeichneten Mutterlauge in der Form rhombischer Tafeln ab, welche dann leicht von den schweren, fest am Boden des Krystallisationsgefässes anhaftenden Krystallen der Dichlordimethylbernsteinsäure getrennt werden konnten. Beide Säuren wurden fast immer in verhältnissmässig reinem Zustande erhalten, und nur einige Versuche (s. Tabelle), bei denen entweder sehr lange oder aber unter Druck auf 120° bis 150° erhitzt wurde, lieferten eine stark mit einem dunkelbraunen Oele verunreinigte Pyrocinchonsäure. War noch keine Pyrocinchonsäure gebildet, so wurde die Mutterlauge ohne weiteres mit neuen Mengen Silbers oder auch mit demselben Silber (s. Tabelle) und Benzol weiter digerirt. Im anderen Falle wurde die Pyrocinchonsäure mit Wasser abgeschieden und, wo es rathsam erschien, das auf dem Wasserbade eingedunstete Filtrat wiederum mit Benzol und Silber am Rückflusskühler erwärmt.

I.							II.
Menge der in Arbeit genommenen α-Dichlorpropionsäure	Menge des molekularen Silbers	Dauer des Erhitzens	Erhalten: α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure	Erhalten: Pyrocinchonsäure	Die Mutterlauge weiter erhitzt: Zeit und Temperatur[1])	Die Mutterlauge weiter erhitzt: Mit wieviel Silber?	
150,0	600,0	4 Stund.	8,0	—	5 St. unter Druck 150°	das Silber von I.	
150,0	600,0	4 „	10,0	—	7 St. unter Druck auf 120°	das Silber von I.	
100,0	400,0	5 „	7,0	—	ebenso	das Silber von I.	
100,0	400,0	6 „	7,0	—	30 Stunden	das Silber von I.	
100,0	400,0	4 „	9,0	—	7 „	200	
100,0	400,0	20 „	1,0	14,0	4 „	das Silber von I.	
100,0	200,0[2])	4 „	6,0	—	5 „	200,0[2])	
100,0	200,0	4 „	12,0	—	4 „	200,0	
100,0	200,0	4 „	14,0	—	4 „	200,0	
100,0	200,0	5 „	13,5	2	10 „	200,0	
100,0	200,0	4 „	13,0	—	6 „	200,0	
100,0	200,0	4 „	12,0	—	6 „	das Silber von I.	
100,0	200,0	5 „	12,0	—	6 „	200,0	
100,0	200,0[2])	5 „	5,5	—	6 „	200,0[2])	
100,0	200,0[2])	5 „	6,5	—	6 „	200,0[2])	
100,0	200,0[2])	6 „	8,5	—	6 „	200,0[2])	
100,0	200,0	5 „	12,0	—	16 „	200,0	
100,0	200,0	6 „	14,0	—	5 „	200,0	
100,0	200,0	5 „	13,0	—	5 „	200,0	
100,0	200,0	5 „	15,0	—	25 „	200,0	
100,0	200,0	5 „	22,5	—	5 „	200,0	

[1]) Wo die Temperatur nicht angegeben ist, wurde im Wasserbade eben

[2]) Silber von nicht genügend feiner Zertheilung.

II.		III.			
Erhalten:		Die Mutterlauge weiter erhitzt		Erhalten:	
α-Dichlor-s-dimethyl-bernstein-säure	Pyrocin-chonsäure	Zeit und Tempe-ratur [1])	Mit wie-viel Silber?	α-Dichlor-s-dimethyl-bernstein-säure	Pyrocin-chonsäure
—	10,0 sehr dunkel	—	—	—	—
—	9,0 dunkel	6 Stunden wie unter II.	200	—	—
—	8,0 dunkel	6 Stunden wie unter II.	200	—	—
—	8,0	—	—	—	—
—	8,5	10 Stunden	200	—	—
—	—	20 „	200	—	—
4,0	0,5	14 „	200[2])	—	8,0 dunkel gefärbt
—	8,0	20 „	200	—	—
—	9,0	20 „	200	—	—
—	11,5	—	—	—	—
—	10,0	4 „	200,0	—	—
3,5	2,0	4 „	200,0	—	6,0
—	11,0	—	—	—	—
6,5	—	20 „	200,0	—	7,0
3,5	0,5	20 „	200,0[2])	—	7,0
11,0	2,0	20 „	200,0[2])	—	4,0
—	10,0	—	—	—	—
—	11,5	—	—	—	—
—	12,0	—	—	—	—
—	10,0	—	—	—	—
—	1,0	—	—	—	—

[1]) zum schwachen Sieden der Flüssigkeit erhitzt.

Die aus der Tabelle ersichtlichen, sowie andere bei den Versuchen gemachte Erfahrungen berechtigen nun zu den folgenden Schlüssen:

1. Uebereinstimmend mit den Beobachtungen von R. Otto und H. Beckurts ist namentlich die feine Zertheilung des Silbers[1]) von wesentlichem Einflusse auf die Beschleunigung des Processes und damit auf die Reinheit der Produkte, da mit der Dauer des Processes die Bildung der Nebenprodukte zunimmt.

2. Erhitzt man unter Druck bei erhöhter Temperatur, so wird zwar der Process beschleunigt, zugleich aber die Menge der öligen Verunreinigungen wesentlich vermehrt.

3. Die Dichlordimethylbernsteinsäure ist in den öligen Nebenprodukten ziemlich leicht löslich und scheint unter dem Einfluss derselben secundären Zersetzungen unterworfen zu sein.

Hiernach empfiehlt es sich, zur Darstellung der Säuren ein möglichst fein zertheiltes Silberpulver zu benutzen, insgesammt nicht länger als 10 bis 12 Stunden bei der Siedetemperatur des Benzols zu digeriren, nach den ersten 4 bis 6 Stunden den Process zu unterbrechen, aus dem Reactionsprodukte, soweit es möglich ist, die gebildete Dichlordimethylbernsteinsäure in angegebener Weise zu entfernen und nur die dabei sich ergebende Mutterlauge durch weiteres Digeriren mit einer erneuten Menge von Silber auf Pyrocinchonsäure zu verarbeiten. Unter diesen Umständen genügt es, die doppelte Menge der in Arbeit genommenen α-Dichlorpropionsäure an Silber anzuwenden.

Im Ganzen wurden aus 3350 Grm. α-Dichlorpropionsäure 508 Grm. Dichlordimethylbernsteinsäure und 305 Grm. Pyrocinchonsäure gewonnen, mit eingerechnet 35 Grm. Dichlordimethylbernsteinsäure, welche sich nach mehreren Monaten aus den gesammelten und durch Eindampfen von Wasser befreiten Laugen der Pyrocinchonsäure-Gewinnung und zwar gut krystallisirt abgeschieden hatten.

---

[1]) Das „molekulare" Silber wurde nach den Angaben von R. Otto und H. Beckurts durch Reduction von Chlorsilber mittelst Traubenzucker bereitet. Dazu ist noch zu bemerken, dass zur Erzielung eines genügend feinen Präparates fortwährendes Umrühren beim Kochen mit der Traubenzuckerlösung erforderlich ist.

Aus alledem erhellt, dass es leider nicht möglich war, die Ausbeute an Dichlordimethylbernsteinsäure und Pyrocinchonsäure auch nur annähernd der theoretischen entgegenzuführen. Immerhin sind aber die aus diesen Versuchen sich ergebenden Verbesserungen im Stande, bei verkürzter Zeitdauer des Verfahrens und Erzielung verhältnissmässig reinerer Präparate die Ausbeute durchschnittlich um ein Viertel der früheren zu erhöhen, und das dürfte bei der ausserordentlichen Kostspieligkeit der Ausgangsmaterialien gewiss schon von einigem Vortheile sein.

III. Versuche der Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 185° in eine geometrisch isomere Verbindung.

Schon im Jahre 1884 hatten R. Otto und H. Beckurts durch Reduction sowohl aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure als auch aus der Pyrocinchonsäure zwei verschiedene Butylendicarbonsäuren (Adipinsäuren) erhalten und die bei 193°—194° schmelzende durch einfache Ueberführung in ihr Anhydrid und Behandeln des letzteren mit Wasser in die andere vom Schmelzp. 240°—241° übergeführt.[1])

Diese Thatsache, sowie die von Ed. v. Hjelt[2]) und C. A. Bischoff[3]) nachgewiesene Existenz von je zwei geometrisch-isomeren symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren und Dimethylbernsteinsäuren, von denen jedesmal die höher schmelzende durch Vermittelung ihres Anhydrides in die vom niedrigeren Schmelzpunkte sich überführen lässt, legten den Gedanken nahe, zu versuchen, ob sich nicht auch die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in eine geometrisch-isomere auf gleichem Wege verwandeln liesse. Die Resultate der bezüglichen Versuche waren negative; es zeigte sich, dass das aus jener Säure auf mehrfache Weise dargestellte Anhydrid bei der Einführung von Wasser lediglich die ursprüngliche Säure wieder entstehen liess.

---

[1]) Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure. Ber. 18, 825 u. 853.

[2]) Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. Ber. 16, 627.

[3]) Isomere Dialkylbernsteinsäuren. Ber. 16, 2988.

Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

Die Anhydridbildung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure geht leicht nach dem Anschütz'schen Verfahren[1]), durch Behandeln der Säuren mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110° vor sich.

Je 5 Grm. der Säure wurden mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohre 3 Stunden auf 110° erhitzt. Die dabei entstandene Lösung, aus welcher beim Oeffnen des Rohres reichliche Mengen von Salzsäuregas entwichen, wurde durch Destillation vom Acetylchlorid befreit, der Rückstand schnell zwischen Papier abgepresst und 2—3mal aus absolutem Aether umkrystallisirt.

1. 0,3955 Grm. des so erhaltenen Präparates gaben 0,525 Grm. Kohlensäure und 0,1139 Grm. Wasser.
2. 0,2682 Grm. gaben 0,39 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet nach $C_6H_6Cl_2O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	36,6	36,2	—
H	3,0	3,2	—
Cl	36,0	—	36,0
O	24,4	—	—
	100,0		

Das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure bildet kleine, krümelige Krystalle oder weiche krystallinische Massen von der Consistenz etwa des Camphers, von äusserst durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Beim Erhitzen beginnt es bereits unterhalb des Schmelztemperatur unzersetzt zu sublimiren und schmilzt bei 160°.

In Alkohol, Benzol, Aether und auch in Chloroform ist dasselbe leicht löslich, mit Wasser verwandelt es sich schnell in die Säure und überzieht sich schon an der Luft äusserst leicht mit einer Schicht derselben.

5 Grm. des Anhydrids wurden in wenig Wasser gelöst, und die Lösung der fractionirten Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen.

Die gesammelten vier Fractionen der regenerirten Säure zeigten, nach dem Abpressen und Trocknen, unter denselben Be-

[1]) Ueber Anhydridbildung zweibasischer Säuren. Ann. Chem. 226, 7.

dingungen die gleiche in der Nähe von 185° liegende Schmelztemperatur.

Ausser bei der Behandlung mit Acetylchlorid scheint die Anhydridbildung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, sowie schon durch einfache Sublimation bewirkt zu werden.

α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und Phosphorpentachlorid wurden in dem molekularen Mengenverhältnisse gemischt, im Oelbade einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt, und der Rückstand aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 160° und alle Eigenschaften des mit Acetylchlorid dargestellten Anhydrids.

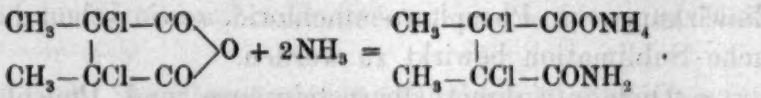
Etwa 1 Grm. der Säure wurde im Reagirröhrchen längere Zeit auf die Schmelztemperatur erhitzt. Es bildeten sich dabei in den oberen Theilen des Röhrchens deutliche Wassertröpfchen, und sowohl das Sublimat als auch der wieder erstarrte Rückstand verhielt sich nach schnellem und sorgfältigem Abpressen wie das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

In dieser beim Erhitzen schon unterhalb der Schmelztemperatur theilweise sich vollziehenden Anhydridbildung ist auch der Grund zu suchen, weshalb der Schmelpunkt der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure wesentlich davon abhängig ist, wie man die Bestimmung desselben ausführt. Wurde das Paraffinbad über 150° hinaus langsam weiter erhitzt, so begann darin eine völlig reine α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure im Capillarröhrchen bereits bei 170° zu schmelzen und war bei 180° völlig geschmolzen, wohingegen dieselbe Säure, in das auf 185° vorgewärmte Paraffinbad gebracht, beim schnellen Steigern der Temperatur erst bei 190° glatt schmolz.

IV. Einwirkung von Ammoniak auf das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure. α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure, Chlortiglinsäureamid.

Wird eine Lösung des Anhydrids der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich sehr bald ein weisses, krystallinisches Pulver ab, das aus dem Ammonium-

salz der α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure besteht, aus dem sich die freie Aminsäure durch Versetzen der wässrigen Lösung mit verdünnter Mineralsäure leicht abscheiden lässt:



5 Grm. des Anhydrids wurden mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte behandelt, das abgeschiedene krystallinische Pulver auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe entwickelt mit Natronlauge übergossen Ammoniak, ist in Aether und absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich, dagegen in Wasser leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol scheidet es sich nur zum Theil unverändert in Gestalt weisser, seideglänzender Krystallflitterchen ab, während ein anderer Theil in weiter unten näher zu erörternder Weise Zersetzung in Kohlendioxyd, Chlorammonium und Chlortiglinsäureamid erleidet.

Zur Analyse wurde sowohl das direct durch Fällung erhaltene als auch das aus Alkohol umkrystallisirte Salz benutzt.

1. 0,2161 Grm. Salz gaben 0,0265 Grm. N.
2. 0,345 Grm. des umkrystallisirten Salzes gaben 0,0426 Grm. N.
3. 0,2275 Grm. Salz gaben 0,2838 Grm. AgCl.
4. 0,3242 Grm. des umkrystallisirten Salzes gaben 0,206 Grm. AgCl.

	Berechnet nach $C_6H_{12}Cl_2N_2O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	31,2	—	—	—	—
H	5,2	—	—	—	—
Cl	30,7	—	—	30,9	30,8
N	12,1	12,3	12,3	—	—
O	20,8	—	—	—	—
	100,0				

Als die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, schied sich unter Bildung von Ammonsulfat sogleich ein weisses krystallinisches Pulver ab, welches aus der freien α-dichlorsubstituirten s-Dimethylsuccinaminsäure bestand, die sich leicht durch wiederholtes Waschen mit kleinen Mengen Wasser in den Zustand völliger Reinheit verwandeln liess.

0,242 Grm. dieser Verbindung gaben 0,326 Grm. AgCl = 33,3 % Cl. Die Verbindung $C_6H_9Cl_2NO_3$ enthält 33,2 % Cl.

Erwärmt man die Lösung des Ammonsalzes der Dichlordimethylsuccinaminsäure in Weingeist (50procentigem) einige Zeit, so findet deutliche Entwickelung von Kohlensäure statt, und beim Verdunsten der Lösung ergeben sich ausser Chlorammonium schön ausgebildete, wasserhelle, prismatische Krystalle, welche glatt bei 108° schmelzen. Dieselben konnten nach ihrer Entstehung gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COONH_4 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CCl-CONH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \quad\quad \| \\ CH_3-C-CONH_2 \end{array} + NH_4Cl + CO_2$$

nur als Amid der Chlortiglinsäure angesprochen werden, der Säure, welche, wie unten gezeigt werden wird, in ganz analoger Weise aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff entsteht.

0,2383 Grm. des Amids gaben 0,2557 Grm. AgCl = 26,5 % Cl. Die Verbindung C_5H_8ClNO enthält 26,6 % Cl.

V. Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure.

In ihrer oft erwähnten Abhandlung: „Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α-Dichlorpropionsäure“[1]) haben R. Otto und H. Beckurts u. A. über die Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in eine chlorhaltige Säure von der Formel: $C_4H_7ClO_2$ berichtet. Diese Säure, welche sich nach der Ansicht von Otto und Beckurts gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad\quad | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \quad\quad \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + HCl + CO_2,$$

also unter Abspaltung von Salzsäure und Kohlensäure aus der Dichloradipinsäure bilden sollte, wurde auf Grund ihrer Entstehung als Chlortiglinsäure angesprochen und später von Beilstein in seinem bekannten Handbuche der organischen

[1]) Ber. 18, 825 u. 853.

Chemie für identisch mit der von Demarcay[1]) und dann von Rücker[2]) durch Zersetzung von Methylacetessigester mit Phosphorchlorid nach der Gleichung:

$$CH_3-CO-CH-CH_3-COOC_2H_5 + 2PCl_5 = CH_3-CCl=C-CH_3-COCl + HCl + C_2H_5Cl + 2POCl_3$$

in Form ihres Chlorids erhaltenen α-Methyl-γ-chlorkrotonsäure erklärt.

Beweise für diese Identität waren bislang nicht erbracht, wie überhaupt unsere Kenntnisse über die in Rede stehende Säure kaum nennenswerthe genannt werden konnten. Es schien deshalb aus mehrfachen Gründen angezeigt, dem Studium der Säure näher zu treten.

a) Darstellung aus dem Natriumsalz der Dichlordimethylbernsteinsäure.

Eine Lösung von 43 Grm. Dichlordimethylbernsteinsäure in etwa der doppelten Menge Wasser wurde mit reinem Natriumcarbonat genau neutralisirt und sodann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange (3/4 Stunden) erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Die eigenthümlich ätherisch riechende Lösung wurde nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und durch Filtration die ausgeschiedene, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether die in Lösung befindliche chlorhaltige Säure gewonnen. Das Gewicht beider betrug 15 Grm., während nach der oben angeführten Bildungsgleichung 27 Grm. hätten entstehen müssen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 55° bis 61°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 55° bis 68°.

Der Umstand, dass bei diesem Versuche nur wenig mehr als die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Chlortiglinsäure erhalten wurde, wies darauf hin, dass der Bildungsprocess kein so einfacher sein konnte, als Otto und Beckurts angenommen hatten, oder dass ein Theil der entstandenen Säure einer weiteren Zersetzung anheim fiel.

Da die ausgeätherte, wässrige Lösung nach Entfernung der Chlortiglinsäure beim Eindampfen nur Chlornatrium hinter-

[1]) Ber. 10, 1177.

[2]) Beitr. z. Geschichte der Methylkrotonsäure. Ann. Chem. 201, 54.

liess, so konnten die etwa entstandenen Nebenprodukte nur flüchtiger Natur sein, eine Vermuthung, die durch den eigenthümlichen ätherischen Geruch, den die Lösung des Natriumsalzes zeigte, an Wahrscheinlichkeit gewann.

Es wurde deshalb der Versuch unter Bedingungen wiederholt, die es ermöglichten, etwa auftretende flüchtige Produkte aufzufangen.

Zu dem Zwecke führte aus dem Kolben, worin sich die Lösung des dichloradipinsauren Salzes befand, ein zwecks Verdichtung der Wasserdämpfe ziemlich weites, etwa 50 Cm. aufsteigendes Ableitungsrohr durch einen Liebig'schen Kühler in eine kleine Kugelvorlage. Letztere war mit einer Woulff'schen Flasche verbunden, die zur Aufnahme der Kohlensäure Kalilauge enthielt und mit einem in eine Spitze ausgezogenen Gasableitungsrohre versehen war. Durch den Stopfen des Entwicklungsgefässes tauchte ausserdem zur Beobachtung der Temperatur ein Thermometer in die Flüssigkeit.

Unter Anwendung dieses Apparats wurde der Versuch wie das erste Mal ausgeführt. Schon bei wenig über 50° begann deutlich die Entwicklung von Kohlensäure, und bald darauf war auch der erwähnte, an ein Gemisch von Aether und Pfefferminzöl erinnernde Geruch wahrzunehmen. Brennbare oder solche gasförmige Produkte, welche von Bromwasser oder ammoniakalischer Silberlösung aufgenommen werden, entstanden dabei nicht. Dahingegen sammelten sich, als das Thermometer auf 80° bis 85° stieg, in der Kugelvorlage einige Tropfen eines farblosen Destillats an, welches beim Steigern der Temperatur auf 100° mit dem übergehenden Wasser zunahm und auf dem letzteren als eine dünne Oelschicht (Oe) schwamm. Nachdem die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hatte, wurde aus dem Kolbeninhalt durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren und Ausäthern die gebildete Chlortiglinsäure, im ganzen 17 Grm., gewonnen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 55° bis 68°. Der Inhalt der Kugelvorlage wurde mit kohlensaurem Kalium gesättigt und dadurch das in Wasser etwas lösliche flüchtige Produkt (Oe), dessen Menge etwa 5 bis 6 Ccm. betrug, völlig abgeschieden.

Dasselbe zeigte alle Eigenschaften des zum Vergleich nach

Rücker[1]) aus Methylacetessigester dargestellten Methyläthylketons. Bei der Destillation ging die ganze Menge des von zwei Darstellungen herrührenden und etwa 10 bis 12 Ccm. betragenden Produktes zwischen 75° und 80° über. Der Siedepunkt des Methyläthylketons wird bei 77° bis 81° angegeben. Beide Ketone lieferten mit Hydroxylamin und ebenso mit Phenylhydrazin wenig charakterisirte, ölige Derivate, mit Natriumdisulfit schön krystallisirte Verbindungen.

Die Analyse des aus der Dichlordimethylbernsteinsäure erhaltenen Ketons, und zwar der bei 76° bis 78° siedenden, mittelst entwässerten Kupfervitriols völlig getrockneten Fraction ergab folgende Resultate:

0,2617 Grm. Keton lieferten 0,6376 Grm. CO_2 und 0,2682 Grm. H_2O.

Ber. nach $C_2H_5 . CO . CH_3$:		Gefunden:
C	66,67	66,45 %
H	11,11	11,38 „
O	22,22	— „
	100,00	

Um nun weiter die Frage zu entscheiden, ob das Keton neben der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure, — denn diese ist in der That, wie unten gezeigt werden wird, die chlorhaltige Säure — aus der Dichlordimethylbernsteinsäure sich bildet, oder ob das Keton neben der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure entsteht, als das Produkt einer weitergehenden Zersetzung der letzteren zu betrachten ist, wurde 1 Grm. dieser Säure mit Natriumcarbonat genau neutralisirt, und die Lösung des methyl-chlorkrotonsauren Natriums am Rückflusskühler mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. An der Flüssigkeit war während dieser Zeit der Geruch nach Methyläthylketon nicht wahrzunehmen, und aus derselben liess sich durh Ansäuern und Ausschütteln mit Aether fast die ganze Menge der Methyl-chlorkrotonsäure (0,92) wiedergewinnen.

Das Methyläthylketon wird demnach aus der Methylchlorkrotonsäure unter den gegebenen Bedingungen nicht gebildet, es muss vielmehr angenommen werden, dass, während ein Theil

[1]) A. a. O.

der Dichlor-dimethylbernsteinsäure unter Abspaltung von einem Molekül HCl und CO_2 gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_2-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + HCl + CO_2$$

in die Methylchlorkrotonsäure übergeht, ein anderer Theil unter Abspaltung von je zwei Molekülen HCl und CO_2 und Anlagerung von H_2O an das intermediär gebildete Dimethylacetylen gemäss den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-C \\ \| \\ CH_3-C \end{array} + 2CO_2 + 2HCl,$$

$$\begin{array}{l} CH_3-C \\ \| \\ CH_3-C \end{array} + H_2O = CH_3-CH_2-CO-CH_3$$

Methyläthylketon bildet.

b) Darstellung aus dem Silbersalz der Dichlordimethylbernsteinsäure.

Die Entstehung der Methylchlorkrotonsäure aus dem Silbersalze der Dichlordimethylbernsteinsäure gestaltete sich im wesentlichen nicht anders wie bei der Anwendung des Natriumsalzes. Die Ausbeute an Methylchlorkrotonsäure hielt sich in denselben Verhältnissen wie dort, und auch hier konnte die Bildung des Methyläthylketons sicher nachgewiesen werden.

c) Darstellung aus der Dichlordimethylbernsteinsäure durch Erhitzen der wässrigen Lösung im Rohr auf 120° bis 130°.

Existenz zweier isomerer Säuren der Formel $C_5H_7ClO_2$.

10 Grm. Dichlordimethylbernsteinsäure wurden mit 25 Ccm. Wasser sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung zeigte äusserlich keine Veränderung, und eine Schmelzpunktsbestimmung des Verdunstungsrückstandes ergab, dass derselbe im esentlichen aus unveränderter Säure bestand. Diese wurde nunmehr mit Wasser in ein Rohr eingeschlossen und acht Stunden auf 120° bis 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen beträchtliche Mengen von Kohlensäure, und am Boden desselben befand sich ein bräunliches Oel,

während die wässrige Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt war. Das Auftreten des Geruchs nach Methyläthylketon machte die Bildung desselben auch hier wahrscheinlich, und zwar schien das bezeichnete Oel, welches unter der wässrigen Flüssigkeit selbst nach mehrtägigem Stehen nicht fest wurde, aus einer Lösung der Methylchlorkrotonsäure in Methyläthylketon zu bestehen.

Zur Abscheidung und Erkennung des letzteren wurde der ganze Rohrinhalt in ein Kölbchen gebracht und einige Cubikcentimeter abdestillirt. Auf dem wässrigen Destillat war deutlich eine dünne Schicht des Ketons zu erkennen, welche nach dem Sättigen mit Kaliumcarbonat zunahm und durch Ueberführung in die Natriumdisulfit-Verbindung noch näher als Keton gekennzeichnet werden konnte.

Aus dem Destillationsrückstande wurde die beim Erkalten erstarrende Methylchlorkrotonsäure durch Filtration entfernt und der Rest mit Aether ausgeschüttelt. Ihr Gesammtgewicht betrug 2,6 Grm.; nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + CO_2 + HCl,$$

also ohne die Bildung des Ketons, hätten 6,3 Grm. entstehen müssen.

Die so erhaltene Säure unterschied sich nun von der, wie oben erörtert wurde, aus dem Natriumsalze oder dem Silbersalze der Dichlordimethylbernsteinsäure dargestellten sehr wesentlich:

1. Durch den bei 73° liegenden Schmelzpunkt.
2. Durch die grössere Löslichkeit in Wasser.
3. Durch die Form der aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle, welche aus grossen wasserhellen Prismen bestanden, im Gegensatz zu den langen, glatten, seidenglänzenden Nadeln der anderen Säure.

Die Analyse ergab, dass beide Säuren die Zusammensetzung einer Methylchlorkrotonsäure besassen.

I.

a) 0,1713 Grm. der aus dem Natriumsalze der Dichlordimethylbernsteinsäure dargestellten, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 55° bis 66° schmelzenden Säure gaben 0,1825 Grm. AgCl = 26,4 % Cl.

b) 0,411 Grm. derselben Säure lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,672 Grm. CO_2 = 44,6 % C und 0,187 Grm. H_2O = 5,55 % H.

II.

a) 0,3686 Grm. der aus der Dichlordimethylbernsteinsäure durch Erhitzen der wässrigen Lösung im Rohr auf 120° bis 130° erhaltenen, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser glatt bei 73° schmelzenden Säure gaben 0,3969 Grm. AgCl = 26,6 % Cl.

b) 0,3235 Grm. derselben Säure lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5318 Grm. CO_2 = 44,83 % C und 0,1558 Grm. H_2O = 5,35 % H.

Berechnet nach $C_5H_7ClO_2$:		Gefunden: I. a	I. b	II. a	II. b
C_5	44,61	—	44,60	—	44,83 %
H_7	5,20	—	5,55	—	5,35 „
Cl	26,40	26,4	—	26,60	—
O_2	23,79	—	—	—	—
	100,00				

Ueber die Krystallographischen Eigenschaften der Verbindungen hat mir Hr. Prof. Dr. J. Kloos auf Grund eigener Untersuchungen gütigst Nachstehendes mitgetheilt.

Die aus dem Natriumsalz der Dichloradipinsäure erhaltenen Krystalle der Chlortiglinsäure sind vorwiegend in dicken schiefrhombischen Tafeln ausgebildet. Hin und wieder erhalten sie ein rhomboëdrisches Aussehen durch annähernd gleiche Grösse der drei vorherrschenden Flächenpaare. Die verschiedene physikalische Beschaffenheit der Flächen lehrt jedoch bereits, dass wir es nicht mit wirklichen Rhomboëdern zu thun haben. Auch giebt sich zuweilen eine völlig unsymmetrische Abstumpfung der einzelnen Kanten zu erkennen, wie dies in Fig. 1 angedeutet ist. Die Kanten sind jedoch vielfach gerundet, die Flächen nur matt glänzend und uneben. Das Innere sämmtlicher Krystalle ist getrübt; es erweist sich die Substanz als wenig homogen und von schlauchförmigen Hohlräumen durchzogen. Nach der Fläche *P* ist eine Andeutung von Spaltbarkeit vorhanden.

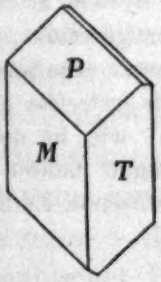


Fig. 1.

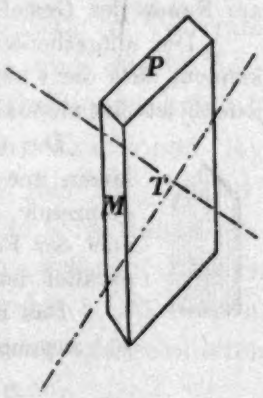


Fig. 2.

An einem scheinbaren Rhomboëder von 6 Mm. Kantenlänge konnte mittelst des Anlegegoniometers der Winkel M/T sehr annähernd zu 104° 30′ bestimmt werden und zwar sowohl vorn als hinten am Krystall.

Bei einem etwas kleineren, ebenso ausgebildeten Krystall wurde ein Versuch gemacht, mittelst des Reflexionsgoniometers den gleichen Winkel zu ermitteln. Die Flächen erwiesen sich jedoch als sehr schlecht spiegelnd. Approximative Messungen ergaben die Werthe 75° 33′, 75° 6′ und 74° 42′. Hieraus berechnet sich der mittlere Werth zu 104°, 53′.

Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man die Grösse dieses Winkels zu etwa 104° bis 105° annimmt.

Bei einem Versuch, mit dem Reflexionsgoniometer den Winkel P/M zu ermitteln, erhielt ich durch jemalige Einstellung auf das Maximum der Helligkeit als Mittel mehrerer Messungen den Werth von 114°45′; da die Schwankungen jedoch über 1°30′ betrugen, ist die Messung nicht als mit der vorigen gleichwerthig anzusehen. Ebenso wenig war es möglich, über den Winkel P/T Aufschluss zu erhalten. Er ergab sich im Allgemeinen, sowohl am Reflexionsgoniometer als mit dem Anlegegoniometer gemessen, als grösser und zwar zu annähernd 118°.

Die Rauhigkeit der Fläche P, welche die schlauchartigen Hohlräume, die sämmtliche Krystalle durchziehen, als tief gefurcht erscheinen lassen, macht genauere Bestimmungen unthunlich.

Zur Ermittlung des optischen Verhaltens wurde zunächst das an den meisten Krystallen gross ausgebildete Flächenpaar T angeschliffen. Dasselbe ergab kein Axenbild. Bei der stauroskopischen Messung konnte die Lage der optischen Elasticitätsaxen als schief (unter 46°, resp. 134°) zur Kante M/T festgestellt werden, wie in Fig. 2 durch die gestrichelt-punktirten Linien angedeutet worden ist.

Platten parallel P zeigten Axenaustritt und Auslöschung nach der längeren Diagonale der scheinbaren Rhomboëderfläche. Die Porosität der Krystalle verursachte jedoch einen hohen Grad von Zerbrechlichkeit, und es war nicht möglich, die Platten dünn genug anzufertigen, um die Lage der optischen Axen mit Sicherheit festzustellen. Die zwei zu Gebote stehenden Platten liessen die Lage nur einer Axe und zwar ganz am Rande des Gesichtsfeldes erkennen.

Die mitgetheilten Beobachtungen lassen es als wahrscheinlich erkennen, dass die Chlortiglinsäure triklin oder asymmetrisch krystallisirt, jedoch ist das monokline System nicht ausgeschlossen.

Die Chlortiglinsäure, aus Dichloradipinsäure durch Erhitzen mit Wasser erhalten, bildet zerbrochene, lebhaft glasglänzende, stark gestreifte und gefurchte Blättchen, zum Theil von der Form, wie in nebenstehender Figur, Auslöschung parallel den langen Kanten und Axenaustritt zeigend.

Das begrenzende Endflächenpaar stösst unter annähernd 90° zusammen.

Wenn es nun auch nicht völlig ausgeschlossen erscheint, dass die veränderten physikalischen Eigenschaften der niedriger schmelzenden Methylchlorkrotonsäure durch eine äusserst geringe, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Verunreinigung bedingt wurden, so spricht doch gegen diese Annahme, dass zur Darstellung sowohl der glatt bei 73° schmelzenden, als auch der niedriger schmelzenden Säure dieselbe reine Dichlordimethylbernsteinsäure verwendet wurde, und es demnach

nicht einzusehen ist, weshalb die bei gewöhnlichem Druck dargestellte Säure (die niedriger schmelzende) weniger rein sein sollte, als die unter erhöhtem Druck erzeugte. Sieht man aber von dieser Möglichkeit ab, so ist an der Existenz zweier isomerer Methylchlorkrotonsäuren nicht zu zweifeln, um so mehr, als die van't Hoff'sche Hypothese in unten näher zu bezeichnender Weise die Existenz zweier geometrisch isomerer α-Methyl-β-chlorkrotonsäuren voraussieht. Es ist dann anzunehmen, dass die bei 73° glatt schmelzende, in Wasser leichter lösliche Säure, wie sie durch Erhitzen der wässrigen Lösung der Dichlordimethylbernsteinsäure im Rohre auf 120° bis 130° erhalten wurde, die eine dieser Methylchlorkrotonsäuren (Chlortiglinsäuren) vorstellt, während die beim Digeriren einer wässrigen Lösung des dichlordimethylbernsteinsauren Natriums gebildete, niedriger und innerhalb gewisser Grenzen schmelzende, schwerer lösliche Säure ein Gemisch der bei 73° schmelzenden mit einer anderen, niedriger schmelzenden, in Wasser schwerer löslichen Methylchlorkrotonsäure ist.

Es wurde nun versucht, dieses Gemisch durch fractionirte Krystallisation in zwei verschiedene Säuren zu zerlegen, um so auch die niedriger schmelzende Säure zu isoliren.

32 Grm. der aus dichlordimethylbernsteinsaurem Natrium erhaltenen Säure wurden in Wasser gelöst und durch Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur fractionirt krystallisirt. Die Schmelztemperatur der einzelnen Fractionen lag bei: 1. 55° bis 61°, 2. 57° bis 63°, 3. 68° bis 73°, 4. 68° bis 73°, 5. 68° bis 73°. Die ersten beiden Fractionen bestanden aus schön weissen, atlasglänzenden, grossen, platten Nadeln, die letzten drei hingegen aus grossen, bis 1 Cm. langen, massiven, wasserhellen, theilweise vollständig ausgebildeten Krystallen von der Form rhombischer Prismen.

Die Analyse der vierten Fraction lieferte die folgenden Resultate:

0,384 Grm. Säure gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6315 Grm. CO_2 = 0,1800 Grm. H_2O.

	Ber. nach $C_5H_7ClO_2$:	Gefunden:
C	44,61	44,86 %
H	5,20	5,2 „
Cl	26,40	—
O	23,79	—
	100,00	

Bei unveränderter Zusammensetzung zeigte sich also bei den einzelnen Fractionen, wie erwartet werden konnte, eine Steigerung der Schmelztemperatur. Dennoch war es selbst durch fortgesetztes Fractioniren nicht möglich, die beiden Säuren auch nur einigermassen von einander zu trennen.

Ebenso wenig gelang es, die niedriger schmelzende Säure durch Erhitzen vollständig in die höher schmelzende überzuführen. 2 Grm. einer bei 55° bis 61° schmelzenden Säure wurden in heissem Wasser gelöst, und die Lösung auf dem Wasserbade fünf Stunden erhitzt. Die beim Erkalten auskrystallisirende Säure zeigte den Schmelzp. 60° bis 61°, nach weiterem fünfstündigen Erhitzen 63° bis 65°, dann aber blieb die Schmelztemperatur dieselbe, änderte sich auch nicht, als die Säure mit Wasser im Rohr auf 180° erhitzt wurde.

Vielleicht ist es möglich, auf dem Wege der freiwilligen Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur die niedriger schmelzende Säure zu isoliren; wenigstens konnte auf diese Weise aus einer bei 55° bis 68° schmelzenden Säure nach mehreren Monaten eine kleine Menge schöner, nadelförmiger Krystalle erhalten werden, die glatt bei 55° schmolzen.

d) Identität der bei 73° schmelzenden Methylchlorkrotonsäure aus Dichlordimethylbernsteinsäure mit der aus Methylacetessigester.

Bei seinem Studium der monohalogensubstituirten Krotonsäuren hat Friedrich[1]) auch das Verhalten der zuerst von Rücker aus Methylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellten Methylchlorkrotonsäure gegen Natriumäthylat wie gegen concentrirte und verdünnte wässrige Kalilösung studirt.

Durch Einwirkung von Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung auf das Kaliumsalz der Methylchlorkrotonsäure erhielt er gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-CCl \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3-C-OC_2H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COOK \end{matrix} + NaCl,$$

eine bei 131° bis 133° schmelzende Methyläthoxykrotonsäure.

Concentrirte, etwa 50 proc. Kalilösung bildete bei 140°—160° Methyläthylketon; verdünnte Kalilösung war ohne Einwirkung.

[1]) Ueber monohalogensubstituirte Krotonsäuren. Ann. Chem. 219, 322.

In der gleichen Weise konnte nun auch die bei 73° schmelzende Methylchlorkrotonsäure aus Dichlordimethylbernsteinsäure in die bei 131° bis 133° schmelzenden, undeutlich prismatischen Krystalle der Aethoxysäure, bezüglich in Methyläthylketon übergeführt werden, während verdünnte Kalilösung auch hier ohne Einwirkung blieb.

Die Identität der beiden Säuren schien damit zun Genüge erwiesen.

Constitution der bei 55° schmelzenden Methylchlorkrotonsäure.

Was nun die Constitution der bei 55° schmelzenden Methylchlorkrotonsäure anbelangt, so lässt die Thatsache, dass sie durch einen einfachen Zersetzungsprocess aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure neben der bei 73° schmelzenden gebildet wird, kaum eine andere Deutung zu, als dass sie zu der letzteren in dem Verhältniss der geometrischen Isomerie steht, wie sie durch die van't Hoff'sche Theorie ihre Erklärung findet, so dass also beide Säuren als α-Methyl-β-chlorkrotonsäure zu bezeichnen sind, entsprechend den Schematen:

$$\begin{array}{ll} CH_3-C-Cl & Cl-C-CH_3 \\ \| & \| \\ CH_3-C-COOH & CH_3-C-COOH. \end{array}$$

e) Einwirkung von Salzsäure auf die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure.

6 Grm. der Säure wurden, in drei Röhren vertheilt, mit rauchender Salzsäure sechs Stunden auf 140° bis 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck, und das entweichende Gas wurde als Kohlendioxyd erkannt. Die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure hatte also CO_2 abgespalten, und zwar vermuthlich unter Aufnahme von HCl, da die Säure für sich erhitzt, wie bereits mitgetheilt wurde, selbst bei 180° unverändert bleibt. Dann aber konnte das über der wässrigen Flüssigkeit abgeschiedene Oel nur ein nach der Gleichung:

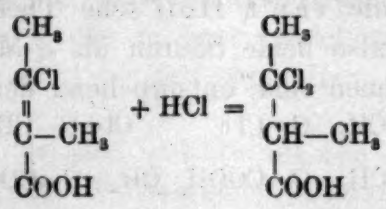
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array} + CO_2$$

gebildetes Dichlorbutan[1]) sein. Eine Chlorbestimmung des rectificirten, unbestimmt siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Körpers ergab ein nur annähernd für die Formel des Dichlorbutans stimmendes Resultat:

0,181 Grm. Substanz lieferten 0,3912 Grm. AgCl = 53,4 % Cl. Die Formel $C_4H_8Cl_2$ verlangt 55,9 % Cl.

Leider gestattete der nahezu verbrauchte Vorrath an Methylchlorkrotonsäure keine Wiederholung des Versuchs mit grösseren Mengen.

Bei niederer Temperatur ist rauchende Salzsäure ohne Einwirkung auf Methylchlorkrotonsäure. Beim Erhitzen im Rohr auf 120° war nach acht Stunden die vermuthete Addition von HCl nicht eingetreten, vielmehr ergab eine Chlorbestimmung der aus Wasser umkrystallisirten Säure die unveränderte Zusammensetzung derselben. Dass vor der Abspaltung von CO_2 nicht etwa intermediär die Bildung eines einfachen Additionsproduktes nach der Gleichung:



stattfindet, geht ausserdem aus der Thatsache hervor, dass die von dem fraglichen Dichlorbutan getrennte, salzsaure, wässrige Flüssigkeit bei der Destillation mit Wasserdämpfen noch einen kleinen Theil unveränderter Methylchlorkrotonsäure lieferte.

Die Resultate der im Vorstehenden erörterten Versuche lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

1. Es ist nicht möglich, die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure mittelst ihres Anhydrids in eine geometrisch isomere Verbindung überzuführen (III).

2. Durch alkoholisches Ammoniak wird das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in das Ammoniumsalz der α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure verwandelt (IV).

3. Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung (a) des Alkalisalzes oder beim Erhitzen der freien Säure mit Wasser im

[1]) Oder ein Zersetzungsprodukt desselben.

Rohre auf 120° (b) entstehen neben einander α-Methyl-β-chlorkrotonsäure und Methyläthylketon.

Während bei der Darstellung nach (b) nur eine bei 73° schmelzende α-Methyl-β-chlorkrotonsäure gebildet wird, entsteht nach (a) neben dieser eine bei 55° schmelzende, die als geometrisch isomer mit der ersteren angesehen werden darf.

Die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure aus α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure verhält sich gegen Natriumäthylat wie gegen Kalilösung gleich der Methylchlorkrotonsäure, welche von Rücker aus Methylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellt wurde, ist demnach als identisch mit dieser zu betrachten. (V, a—d).

4. Mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140° bis 150° erhitzt, liefert die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure kein Produkt der einfachen Addition von HCl, sondern spaltet zugleich CO_2 ab, indem höchst wahrscheinlich zunächst ein Dichlorbutan entsteht.

Bei niedrigerer Temperatur findet eine Einwirkung nicht statt. (V, e).

Braunschweig, im Februar 1890.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

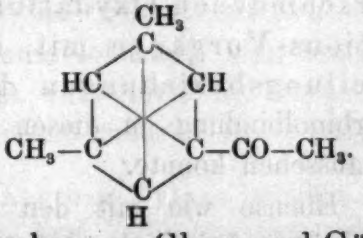
LVI. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat;

von

Ad. Claus.

(Fortsetzung aus vorigem Heft.)

III. Methyl-m-Xylylketon: (p-Aceto-m-Xylon.)



Den früheren vorläufigen Angaben von Claus und Gärtner[1]) ist noch das Folgende nachzutragen:

[1]) Ber. 19, 231. — L. Gärtner: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1886.

Durch Reduction mit Natriumamalgam entsteht nicht, auch wenn man genau nach der oben für das Methyltoluon beschriebenen Methode verfährt, das Pinakon, sondern es wird der secundäre Alkohol:

Das o-p-Dimethylphenyl-Methylcarbinol:

$$\begin{matrix} \overset{2.4}{(CH_3)_2}-C_6H_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle \overset{1.}{C}H.OH,$$

gebildet, welches ebenso leicht durch Einwirkung von Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge erhalten werden kann.

Dasselbe ist ein schwach gelb gefärbtes Oel, das sich beim Aufbewahren allmählich, schnell am Licht und an der Luft braun färbt und über 300° siedet. — Löst man das Carbinol in absolutem (durch Natrium entwässerten) Aether und trägt Natrium ein, so entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht eine krystallinische Ausscheidung des gebildeten Natriumalkoholates.

Genau entsprechend verhält sich das Methylketon des p-Xylols[1]) bei der Reduction, auch hier entsteht durch Natriumamalgam, ebenso wie durch Kalihydrat und Zinkstaub nur das ebenfalls über 300° siedende secundäre Carbinol: Und es sei bei dieser Gelegenheit die interessante Thatsache hervorgehoben, dass es uns bisher noch mit keinem derjenigen aromatischen Methylketone, welche durch Permanganat zu Glyoxylsäuren oxydirt werden können, gelungen ist, nach der gewöhnlichen Methode das entsprechende Pinakon darzustellen. Doch muss ich mir speciellere Angaben in dieser Hinsicht noch vorbehalten, da die einschlägigen Versuche zum grossen Theil schon vor 5 und 6 Jahren, also zu einer Zeit gemacht sind, in welcher man den merkwürdigen Zusammenhang dieser verschiedenen Oxydations-, Reductions- und Condensations-Vorgänge mit, resp. ihre Abhängigkeit von den Stellungsbeziehungen der Benzolseitenketten zu der Carbinolbindung in diesen aromatisch-fetten Ketonen nicht voraussehen konnte.

Ebenso wie mit den Reductions- und Condensations-Produkten habe ich auch vergleichende Untersuchungen mit

---

[1]) Claus u. Wollner: Ber. 18, 1856. — Wollner: Inaug.-Dissert. Freiburg 1885.

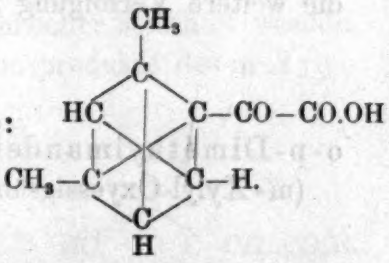
den Oximen und den Phenylhydraziden aller von uns dargestellten gemischten Ketone wieder aufgenommen und ich beabsichtige, dann eine allgemeine vergleichende Zusammenstellung aller an diesen Verbindungen gemachten Erfahrungen zu geben.

In dieser Publication werde ich dagegen diese Verbindungen nur kurz aufführen.

Die Phenylhydrazinverbindung des p-Aceto-m-Xylons[1]) krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, die bei 115° (uncorr.) schmelzen; sie sind in kaltem Wasser, wie in kaltem Aether recht wenig löslich und können durch Auswaschen mit letzterem von dem rothen Farbstoff, der sich bei ihrer Darstellung immer bildet, leicht befreit werden.

Trotz zahlreicher, nach den verschiedensten Methoden ausgeführter Versuche ist es uns nicht gelungen, ein definirbares Condensationsprodukt aus dem m-Xylon zu erhalten: Es entstehen nur verharzte, schmierige Substanzen.

o-p-Dimethylphenyl-Glyoxylsäure:
(m-Xylyl-α-Ketoncarbonsäure.)



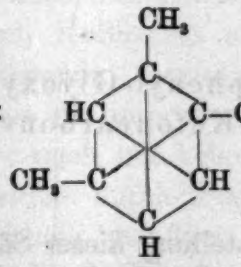
Zur Darstellung dieser Säure werden am besten 15 Grm. Keton (nicht mehr für eine Darstellung) mit 500 Grm. verdünnter Natronlauge und der Lösung von 31,6 Grm. Kaliumpermanganat in 3 Lit. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis die Farbe des Permanganats verschwunden ist. Wenn dieser Punkt (nach 2—3 Stunden) erreicht ist, wird die alkalische Lösung filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure übersäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man braucht dazu allerdings viel Aether, allein wenn man die Oxydation genügend vorsichtig geleitet hat, erhält man so 12—13 Grm.

[1]) Das Phenylhydrazid des Aceto-p-Xylons schmilzt bei 130° (uncorr.) — Die ersten Versuche, diese Verbindung darzustellen, hatten negative Resultate ergeben, weil mit absolutem Eisessig gearbeitet wurde: Es ist für das Gelingen der Reaction ein gewisser Wassergehalt der Essigsäure nothwendig.

der Glyoxylsäure rein, während, wenn man die nach dem Abfiltriren des Braunsteins neutralisirte Lösung durch Eindampfen concentrirt und dann erst ansäuert, die nun allerdings mit bedeutend weniger Aether vollständiger ausgezogene Säure durch Dimethylbenzoësäure stark verunreinigt ist und von dieser erst gereinigt werden muss.

Man erhält beim Verdunsten der ätherischen Lösung die o-p-Dimethylbenzoylameisensäure, wie überhaupt alle diese α-Ketoncarbonsäuren, stets zunächst in Form eines dickflüssigen Oeles, das erst, je nach Umständen, nach längerer oder kürzerer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ob hier in diesen beiden Formen zwei verschiedene Modificationen vorliegen, darüber möchte ich mit einer bestimmt ausgesprochenen Meinung vor der Hand noch zurückhalten. Doch scheint in der That Isomerie (oder wohl richtiger Polymerie, bedingt durch den Ketonsauerstoff) vorzuliegen und ich behalte mir hiermit ausdrücklich, auch für die analogen Verbindungen, die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes vor.

o-p-Dimethylmandelsäure: (m-Xylyl-Oxyessigsäure.)



(Nach Untersuchungen von Fr. Klocke.[1])

Diese Säure entsteht leicht, wenn man die alkoholische Lösung der α-Ketoncarbonsäure unter Zusatz von etwas Wasser mit Natriumamalgam behandelt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgt die Reduction schnell, aber in der Regel tritt zugleich ziemlich starke Braunfärbung ein; bei gewöhnlicher Temperatur erfordert die Umsetzung längere Zeit, einige Tage; dafür erhält man aber das Natriumsalz im reinen Zustand als blendend weisse Krystallmasse. Durch Zersetzen der wässrigen Lösung dieses Salzes mit Säuren und Ausschütteln mit Aether erhält man die freie Säure in ätherischer Lösung. Aus dieser hinterbleibt sie beim Entfernen des Aethers auf dem Wasserbad zunächst als schwachgelbliches Oel, welches

[1]) Friedr. Klocke: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

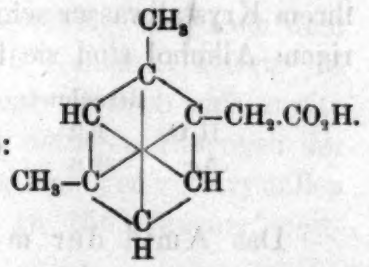
nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Säure ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, dagegen löst sie sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim schnellen Abkühlen in meist zu Warzen gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 119° (uncorr.) liegt. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich, und sublimirt nur bei sehr vorsichtigem Erhitzen. Das Nähere über diese Eigenschaften wird weiter unten zu erörtern sein.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	66,66	66,58 %
H	6,66	6,65 „ .

Die o-p-Dimethylmandelsäure giebt, ebenso wie ihre Salze, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv kirschrothe Färbung, welche auf Zusatz von Wasser unter Abscheidung eines weissen Niederschlages wieder verschwindet.

Ueber die Salze, welche zum Theil in mehreren Formen und mit verschiedenem Krystallwassergehalt zu krystallisiren scheinen, wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden, nämlich bei Besprechung der Oxydationsprodukte des m-Xylyl-Aethylketons.

o-p-Dimethyl-Phenylessigsäure:



Diese Säure entsteht sowohl aus der ihr entsprechenden Xylylglyoxylsäure, wie auch aus der Dimethylmandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, dagegen löst sie sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und in heissem Wasser; sie krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche bei 102° (uncorr.) schmelzen und zugleich auch zu sublimiren beginnen. Die zu einem Oel geschmolzene Säure destillirt bei etwa 265° (uncorr.) über.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,1	72,9 %
H	7,3	7,4 „ .

Das Kaliumsalz: $(\overset{2.4.}{C}H_3)_2 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_2 . CO_2K + H_2O$ ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	8,1	8,9 %
K	19,3	19,27 „.

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2 . Ba + H_2O$ krystallisirt in weissen, warzenförmigen Krystallaggregaten.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,21	7,39 %
Ba	29,8	29,7 „.

Das Calciumsalz: $(C_{10}H_{11}O_2)_2 . Ca + 4^1/_2 H_2O$ bildet aus alkoholisch wässriger Lösung farblose Blättchen, die beim Erhitzen auf 120° in ihrem Krystallwasser schmelzen und dann das Wasser allmählich verlieren.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	30,6	30,2 %
Ca	10,3	10,29 „.

Das Silbersalz: $C_{10}H_{11}O_2 . Ag + H_2O$, krystallisirt in farblosen, warzenförmigen Krystallaggregaten, die über 100° in ihrem Krystallwasser schmelzen. In heissem Wasser und wässrigem Alkohol sind sie leicht löslich.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,2	6,2 %
Ag	39,8	39,5 „.

Das Amid der m-Xylylessigsäure:

$$(\overset{2.4.}{C}H_3)_2 . C_6H_3 . \overset{1.}{C}H_2 . CONH_2,$$

entsteht nach der Willgerodt'schen Reaction durch Einwirkung von Schwefelammonium auf m-Xylyl-Methylketon. Nach den Untersuchungen von M. Oehmigen[1]) ist dazu ein drei- bis viertägiges Erhitzen der Ingredientien im geschlossenen Rohr auf 200°—230° nöthig. Das Amid löst sich nur wenig in kaltem Wasser, leicht löslich ist es dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc., sowie in kochendem Wasser, aus dem es in feinen, weissen Nädelchen krystallisirt,

[1]) M. Oehmigen: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1888.

die bei 183° (uncorr.) schmelzen und zu zarten, schön fluorescirenden Blättchen sublimiren.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}ONH_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,6	73,29	73,08 %
H	7,97	8,43	8,27 „
N	8,6	9,11	9,06 „ .

Durch Kochen mit Kali wird das Amid unter Ammoniakentwicklung zersetzt und liefert die oben beschriebene Xylylessigsäure.

Nitrirung der m-Xylyl-Glyoxylsäure.
(Nach Versuchen von Fr. Klocke.)

Trägt man die α-Ketoncarbonsäure des m-Xylols in kleinen Portionen in concentrirte rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,5) ein, so erfolgt sogleich Reaction unter Entwicklung rother Dämpfe. Wenn man nach beendigtem Eintragen der α-Ketonsäure (1 Thl. auf 4—5 Thle. Salpetersäure) die Reactionsmasse auf mässig erwärmtem Wasserbade noch so lange digerirt, bis das Aufsteigen von rothen Dämpfen aufgehört hat, so erhält man beim Eingiessen der erkalteten Flüssigkeit in Wasser einen gelblich weissen, flockigen Niederschlag, der nach dem Reinigen Krystalle vom Schmelzp. 176° (uncorr.) liefert. In der wässrigen, salpetersauren Mutterlauge ist noch eine zweite Substanz enthalten, welche nach dem nöthigen Einengen der Flüssigkeit auskrystallisirt und nach dem Reinigen zu Krystallen führt, für welche der Schmelzpunkt zu 256° (uncorr.) festgestellt wurde.

Nach den unten mitgetheilten Analysen erscheint die erstere Verbindung von der Zusammensetzung einer Dinitrosoxylyl-Glyoxylsäure, die zweite dagegen von der Zusammensetzung einer Nitronitrosoxylyl-Carbonsäure. Damit stimmt auch die Thatsache, dass letztere offenbar durch weitergehende Einwirkung der Salpetersäure aus der ersteren gebildet wird: Denn wenn man unter Anwendung von wenig Salpetersäure den oben beschriebenen Process nach 2 Minuten unterbricht und die Masse in kaltes Wasser giesst, erhält man fast ausschliesslich das Nitrosoderivat der Xylylglyoxylsäure, während — wenn man mit einem Ueberschuss von Salpetersäure

so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen ganz aufgehört hat, vornehmlich das Nitronitrosoderivat der Xylylcarbonsäure entstanden ist.

Dinitrosoxylyl-Glyoxylsäure:
$(CH_3)_2 . (NO)_2 . C_6H . CO . CO_2H$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,8	50,4 %
H	3,39	3,6 „
N	11,8	11,7 „.

Die Säure ist in Wasser unlöslich, löslich in Eisessig und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie bildet farblose Krystalle, die bei 177° (uncorr.) schmelzen, bei dieser Temperatur aber auch schon, wie es scheint unter Zersetzung, zu sublimiren beginnen. Mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe Farbenreaction.

Das Kaliumsalz: $C_{10}H_7N_2O_5 . K + 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus wässrig alkoholischer Lösung in farblosen, zu Warzen aggregirten Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,2	8,8 %
K	14,2	14,5 „.

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_7N_2O_5)_2 . Ba + {}^1/_2 H_2O$, ist in Alkohol kaum löslich und krystallisirt aus Wasser in farblosen, aus Nadeln gebildeten Warzen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	2,8	3,1 %
Ba	22,5	22,6 „.

Durch Oxydiren der Dinitroso-Glyoxylsäure mit der für den Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff sich berechnenden Menge Kaliumchromat (2,54 Grm. auf 10 Grm. Säure) und Schwefelsäure wird eine bei 166° schmelzende neue Säure erhalten, deren Analyse auf die Formel von:

Dinitrosoxylyl-Carbonsäure: $(CH_3)_2 . (NO)_2 . C_6H . CO_2H$, hinweist.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_4$:	Gefunden:
C	51,9	51,8 %
H	3,7	3,8 „.

Nitronitrosoxylyl-Carbonsäure:

$$(CH_3)_2 . NO . NO_2 . C_6H . CO_2H.$$

Diese Säure ist in heissem Wasser reichlich löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 256° (uncorr.) schmelzen; sie löst sich in Chloroform und Eisessig nur schwer, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol fast gar nicht.

	Berechnet:	Gefunden:
C	48,2	48,8 %
H	3,6	3,6 „.

Dinitro-m-Xylyl-Glyoxylsäure:

$$(\overset{2.\,4.}{CH_3})_2 . (\overset{3.\,5.}{NO_2})_2 . C_6\overset{1.}{H} . CO . CO_2H.$$

Diese Säure erhält man durch Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf die Xylylglyoxylsäure unter guter äusserer Eiskühlung. Die Reaction tritt beim Vermengen der Substanzen sofort ein, und wenn man das Gemisch nach etwa $^1/_4$stündigem Stehen in Wasser giesst, so scheidet sich ein weisser, flockiger Körper ab, der nach dem Reinigen und Umkrystallisiren aus Alkohol zu farblosen Krystallnadeln führt, welche bei 198° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_7$:	Gefunden:
C	44,7	44,4 %
H	2,9	3,2 „

Das Baryumsalz: $(C_{10}H_7N_2O_7)_2 . Ba + 2H_2O$, bildet feine, weisse, in Wasser und Weingeist lösliche Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,6	9,1 %
Ba	20,4	20,5 „.

Zunächst soll durch Oxydation dieser Dinitroglyoxylsäure die ihr entsprechende Dinitrodimethylbenzoësäure (s. weiter unten) dargestellt werden, und wenn es, wie zu erwarten, gelingt, auch die im Vorstehenden beschriebenen Nitrosoderivate in diese Säure überzuführen, oder wenigstens aus ihnen die entsprechenden Amidoverbindungen zu erhalten, dann wird die Basis für die Erklärung dieser Verbindungen gewonnen sein. Uebrigens habe ich auch mit anderen alkylirten Phenylglyoxylsäuren entsprechende Untersuchungen in Angriff nehmen lassen.

Nitrirung des m-Xylyl-Methylketons.

(Nach Versuchen von S. W. Wilkinson.[1])

Durch Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 wird das m-Xylyl-Methylketon bei einer Temperatur von 30°—40° noch nicht angegriffen. Am besten trägt man in 100 Grm. Salpetersäure (1,4), die auf 65° erhitzt sind, 10 Grm. des Ketons ein, schüttelt etwa 10—15 Minuten, bis die Entwicklung von rothen Dämpfen etwas stärker wird, und giesst, sobald dieser Punkt erreicht ist, die Reactionsflüssigkeit in etwa 2 Lit. kaltes Wasser. Bessere Ausbeute erhält man mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,425, doch muss damit sehr vorsichtig gearbeitet werden, und alles kommt darauf an, den richtigen Augenblick für die Unterbrechung der Reaction zu finden; versäumt man ihn, so wird in Folge von Oxydation, die bis zur Bildung von Xylylsäure geht, die Ausbeute sehr geschmälert. Bei gelungener Operation bildet das Produkt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig weisse, seideglänzende Blättchen, die bei 107°—108° (uncorr.) schmelzen. Analyse und Reactionen bestimmen die Verbindung als das Hollemann'sche[2]) Nitrosoderivat des Xylylmethylketons.

	Berechnet für $(C_8H_9.CO.CNOH)_x$:	Gefunden:
C	68,18	67,8 %
H	5,68	6,1 „
N	7,99	8,5 „.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat bei Wasserbadtemperatur entsteht aus dieser Verbindung leicht und glatt die o-p-Dimethylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 126°. (Gefunden 71,65% C und 6,7% H.)

Durch Reduction mit Zink und Essigsäure entsteht das von Claus und Werner[3]) zuerst dargestellte:

Di-m-Xylyl-Aethylen-Diketon:

$$C_8H_9.CO.C_2H_4.CO.C_9H_9,$$

das durch seinen Schmelzp. 129°, sowie die Analyse identificirt wurde.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2$:	Gefunden:
C	81,6	81,3 %
H	7,5	7,7 „.

[1]) Sam Wright Wilkinson: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1888.
[2]) Ber. 21, 2835; vergl. Das. 20, 3359. [3]) Das. 20, 1374.

Die einfache Nitrirung des m-Xylyl-Methylketons gelingt nur, wenn man Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 anwendet, und auch dann nur, wenn die Reaction schnell bei niederer Temperatur ausgeführt wird.

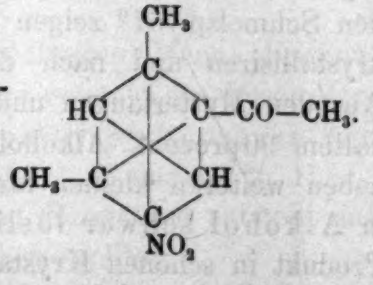
Das Verfahren, welches uns nach mannigfachen resultatlosen Versuchen zum Ziel geführt hat, ist folgendes: 100 Grm. Salpetersäure (1,52) werden auf -10° abgekühlt und 10 Grm. Keton in 2 Portionen von je 5 Grm. unter Bewegen rasch eingetragen so, dass die Temperatur nicht über 25°—30° steigt; anderen Falls tritt gewöhnlich Explosion ein. Das Keton löst sich mit dunkelrother Farbe, die beim Schütteln verschwindet, und sobald alles Keton gelöst ist, muss sofort in ein grosses Volum kaltes Wasser eingetragen werden. Dabei scheidet sich ein schweres, meist grünlich gefärbtes Oel ab, welches nach dem Abgiessen der überstehenden stark sauren Flüssigkeit und nach dem Waschen mit kaltem Wasser zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird noch gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann mit kleinen Quantitäten kalten 90procent. Alkohols behandelt. Dabei bleibt ein Theil ungelöst, und wenn nach mehrfachem Ausziehen mit Alkohol der Schmelzpunkt dieses Rückstandes auf 60°—62° gekommen ist, wird er in heissem Alkohol gelöst. — Aus dieser Lösung krystallisiren schöne, gelbliche Nadeln, die in der Regel sofort den Schmelzp. 67° zeigen und diesen auch nach weiterm Umkrystallisiren und nach der Sublimation constant behalten. Aus den Mutterlaugen und aus den ersten Auszügen, die mit kaltem 90procent. Alkohol erhalten werden, gewinnt man — neben weiteren kleinen Mengen dieser bei 67° schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Verbindung — ein zweites Produkt in schönen Krystallen, die in Alkohol leichter löslich sind und bei 72° (uncorr.) schmelzen.

Ist der Nitrirungsprocess vorsichtig in der beschriebenen Weise, und vor allem rasch, geleitet, so ist die Ausbeute an diesen beiden Produkten — es sind, wie gleich gezeigt werden wird, die 2 isomeren Mononitroderivate des Methyl-m-Xylyl-Ketons, welche die Nitrogruppe metaständig zur Carbonylgruppe enthalten — namentlich an dem bei 67° schmelzenden befriedigend. Allerdings entsteht stets — und wenn man nicht hurtig arbeitet, fast ausschliesslich — noch ein drittes Produkt, welches

in Form eines Oeles gewonnen wird und wohl aus verschiedenen Substanzen, durch mehr oder weniger weitgehende Oxydation entstanden, zusammengesetzt ist. Dieses Oel hinterbleibt aus den letzten Mutterlaugen der Krystallisationen und wird auch erhalten dadurch, dass man die zum Abpressen und Absaugen der Krystalle benutzten Papierpausche und porösen Platten mit Aether extrahirt und diese Lösungen eindunstet.

Wir haben dieses Oel nicht eingehender untersucht und nur das Folgende sei zur Charakterisirung angeführt. Bei der trocknen Destillation verkohlt es zum grössten Theil, während nur geringe Mengen gegen 290°—300° übergehen, die in der Vorlage erstarren und hauptsächlich das bei 72° schmelzende Nitroketon repräsentiren. — Beim Erwärmen mit Kali entwickelt das Oel kräftig Ammoniak, und es entsteht als wesentliches Produkt das Kalisalz der bei 195° schmelzenden Nitroxylylcarbonsäure. Diese letztere Reaction der Ammoniakentwicklung zeigt, dass im Ketonmethyl nitrosirte Produkte entstanden sind, deren Bildung in grösserer Menge sowohl durch eine über 20° (bis zu 75°) steigende Temperatur, wie auch durch längeres Stehen der Reactionsmasse mit der überschüssigen conc. Salpetersäure nach dem S. 492 Gesagten leicht verständlich ist.

(5)Nitro-(2—4)Dimethyphenyl-Methylketon:
(5)-Nitro-m-Xylylmethylketon).



Wenn man das rohe Nitrirungsprodukt mit 90procent. Alkohol in der Kälte gut ausgewaschen hat, dann liefert der ungelöst gebliebene Rückstand beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol diese Verbindung direct mit dem richtigen Schmelzpunkt 67° (uncorr.). Sie bildet farblose Nadeln, schmilzt zu einem durchsichtigen, farblosen Oel, welches zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, und sublimirt zu glänzenden Nadeln. Auffallend ist der Unterschied der Löslichkeit in absolutem Alkohol bei sich naheliegenden Temperaturen:

Wenn man durch Auflösen in heissem Alkohol eine ziemlich concentrirte Lösung hergestellt hat, so erstarrt dieselbe beim Erkaltem auf eine mittlere Temperatur von 15°—16° zu einem Krystallbrei, welcher, je nachdem das Abkühlen schneller oder langsamer erfolgt, aus kleineren oder grösseren weissen Nadeln besteht; Es genügt dann, das Gefäss in der Hand auf Körpertemperatur zu erwärmen, um alles wieder in eine klare Lösung zu bringen, und beim Abkühlen, schon um 15° etwa, erfolgt wieder Krystallisation zu einer gestandenen Masse.

In wässrigem Alkohol in der Kälte ist das Nitroketon ganz unlöslich und krystallisirt aus einer solchen heissen Lösung ebenfalls in durchsichtigen, glänzenden Nadeln. Alle diese Krystalle verlieren beim Aufbewahren ihre Durchsichtigkeit, werden porcellanartig weiss, ohne jedoch zu zerfallen.

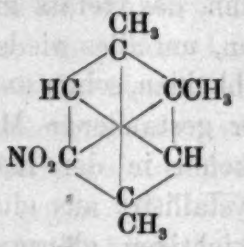
	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C	62,18	62,10 %
H	5,70	5,74 „
N	7,25	8,1 „.

Was die Stellung der Nitrogruppe anbetrifft, so ergiebt sich deren in der oben gegebenen Formel ausgedrückte Beziehung: (5), wenn Ketonbindung = (1), und die beiden Xylylmethyle = (2) und (4) — durch die Oxydation des Nitroketones zu einer Nitrodimethylbenzoësäure vom Schmelzpunkt 195°. Diese Säure entsteht, wie durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, so auch durch Kaliumpermanganat in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man die, vier Atome Sauerstoff repräsentirende Menge dieses letzteren Oxydationsmittels auf ein Molekül Nitroketon in ziemlich verdünnter wässriger Lösung unter mässigem Erwärmen zur Einwirkung bringt.

Die erhaltene Nitroxylylcarbonsäure ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich, löst sich in geringer Menge auch in kochendem Wasser und bildet, sowohl aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt, wie auch im sublimirten Zustand, farblose, zum Theil lange Nadeln, die constant bei 195° (uncorr.) schmelzen. Die Analysen liessen finden:

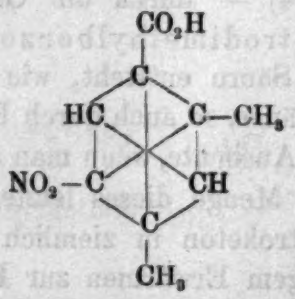
	Berechnet für $C_9H_9NO_4$:	Gefunden:
C	55,3	55,15 %
H	4,6	5,10 „
N	7,1	7,90 „.

Die auf diese Weise erhaltene Nitrodimethylbenzoësäure ist offenbar identisch mit der von Schaper[1]) aus dem Nitropseudocumol schon im Jahre 1867 dargestellten Säure. Da für das Nitropseudocumol, das durch directes Nitriren des Pseudocumols entsteht, einwandsfrei die Structur feststeht:



so könnte man nur zweifelhaft[2]) sein, welcher von den drei Methelresten bei der Oxydation mit Chromsäure zur Carboxylgruppe oxydirt worden ist. In der That lauten die Angaben gegenwärtig darüber noch verschieden.

Da wir jedoch von dem Metaxylol aus so, dass keine der beiden zu einander metaständigen Methylgruppen verändert wird, über das Nitroketon zu derselben Säure gelangt sind, so ist damit der Beweis erbracht, dass in ihr die beiden Methylgruppen zu einander in Metastellung stehen, und damit ist die Formel:



für diese Säure mit voller Bestimmtheit nachgewiesen.

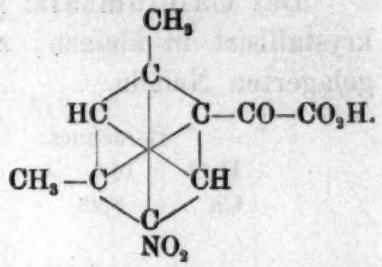
Uebrigens lasse ich die Untersuchung dieser Säure, die mich noch aus anderen Gründen interessirt, fortsetzen: Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure haben wir sie in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt, welche aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt, welche bei 175° schmelzen.

---

[1]) Z. Chem. 1867, S. 13.

[2]) Vergl. Beilstein: Lehrb. d. org. Chemie (2. Aufl.) 2, 867.

(5) Nitro-(2.4) Dimethylphenyl-Glyoxylsäure:



Diese Säure entsteht in ziemlich guter Ausbeute, wenn man das Nitroketon mit der, drei Atomen Sauerstoff entsprechenden, Menge Kaliumpermanganat in verdünnter wässriger Lösung (10 Grm. in 5 Lit. Wasser) und in der Kälte oxydirt. Neben der oben beschriebenen Nitrodimethylbenzoësäure erhält man die α-Ketoncarbonsäure in Ausbeute von etwa 60% zunächst als ein Oel, welches beim Stehen krystallinisch erstarrt. Durch Oxydation mit der berechneten Menge Permangant in der Wärme (1 Atom Sauerstoff) wird die Ketoncarbonsäure quantitativ in die entsprechende Benzoësäure vom Schmelzp. 195° übergeführt. — Die Analysen der Ketonsäure ergaben:

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_5$:	Gefunden:
C	53,81	53,41 %
H	4,08	4,51 „
N	6,27	6,46 „.

Die vergleichende Untersuchung auch dieser Säure in der flüssigen und in der festen Form wird fortgesetzt. Den Schmelzpunkt der letztern zu 40°, wie wir ihn bisher fanden, gebe ich nur mit Vorbehalt.

Von den Salzen sind die mit alkalischer Base in Wasser sehr leicht löslich.

Das Baryumsalz:

$$[(\overset{2.4.}{C}H_3)_2 . (\overset{5.}{N}O_2) . C_6H_2 . \overset{1.}{C}O . CO_2]_2 . Ba + 6H_2O,$$

ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich, und bildet blendend weisse, aus Nadeln zusammengesetzte Warzen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	15,6	15,34 %
Ba	23,0	23,2 „.

Das Calciumsalz: $[C_8H_8NO_2.CO.CO_2]_2.Ca+4^1/_2H_2O$, krystallisirt in kleinen, zu verfilzten Aggregaten zusammengelagerten Nadeln.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	14,3	14,2 %
Ca	8,26	8,24 „

Das Silbersalz: $C_8H_8NO_2.C_2O_3.Ag$, fällt durch doppelte Umsetzung aus kalten Lösungen als weisser, käsiger Niederschlag, der zu einem gelblichen, amorph erscheinenden Pulver trocknet. Dieser ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich und bildet aus dieser Lösung kleine, aus Nädelchen bestehende Aggregate.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	32,72	32,37 %.

(5) Amido-m-Xylyl-Methylketon.

Durch Reduciren des (5) Nitroketons mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht die Amidoverbindung, die aus Alkohol in kleinen, sich schnell färbenden Nädelchen vom Schmelzp. 88° (uncorr.) krystallisirt.

Das salzsaure Salz: $CH_3—CO.C_8H_8.NH_2.HCl$, scheidet sich aus der Auflösung des Amidoketons in concentrirter heisser Salzsäure in Form von langen Nadeln aus und bildet beim Umkrystallisiren derselben aus Wasser prächtige, grosse prismatische Krystalle, die sich aber beim Aufbewahren zerlegen.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	17,7	17,6 %.

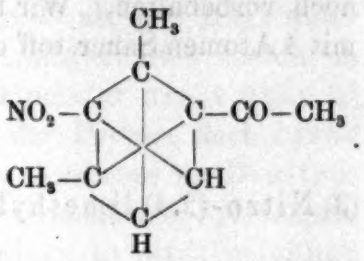
Das Platindoppelsalz:

$(C_{10}H_{11}O.NH_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$,

bildet gelbe Krystallblättchen, die ihr Wasser beim Erwärmen auf 110° abgeben.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,0	9,30 %
Pt	26,6	26,63 „.

(3) Nitro-(2.4) Dimethylphenyl-Methylketon:



Diese bei 72° (uncorr.) schmelzende Verbindung bildet sich bei der Nitrirung des Ketons immer nur in zurücktretender Menge; ausserdem ist sie nur umständlich und nach und nach vollständig aus den oben beschriebenen, ölförmigen Nebenprodukten zu gewinnen. Die Darstellung grösserer Mengen ist also nicht so einfach. — Dieses (3) Nitroketon krystallisirt am schönsten aus der Auflösung in Eisessig, und zwar bildet es säulenförmige oder prismatische Krystalle, die bis 6 Mm. Länge erreichen.

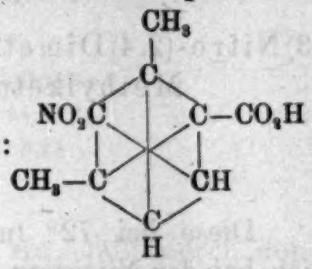
	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$:	Gefunden:
C	62,18	61,89 %
H	5,70	6,08 „
N	7,25	7,70 „.

Den directen Stellungsnachweis für die Mesostellung des Nitrorestes zwischen den beiden Methylgruppen des Xylylrestes haben wir noch nicht erbringen können: es werden sich dazu mehrere Wege einschlagen lassen, doch fehlte uns bisher das nöthige Material. Im übrigen wird man a priori wohl an der Richtigkeit der oben gegebenen Structurformel kaum einen Zweifel haben können; umsoweniger wenn ich hinzufüge, dass ein drittes Mononitroprodukt zu erhalten auf keine Weise gelingt, dass durch weiteres Nitriren mit Salpeter-Schwefel-Säuregemisch aus den beiden beschriebenen Mononitroketonen nur ein, und immer dasselbe Dintroxylyl-Methylketon erhalten wird, und dass endlich auf dem Wege der Nitrirung das letzte Benzolwasserstoffatom des Xylylketons zu ersetzen, unmöglich ist. Die letzteren Reactionen werden weiter unten noch näher besprochen werden.

Auch für die Ketoncarbonsäure, welche beim Oxydiren dieses zweiten Nitroketons mit verdünnter Permanganatlösung in der Kälte entsteht, muss ich ausführliche Angaben

noch vorbehalten. Wir haben durch weiter gehende Oxydation mit 4 Atomen Sauerstoff das (3) Nitroketon in die entsprechende

(3) Nitro-(2.4)dimethylbenzoësäure:



übergeführt, und mit dieser, bisher noch nicht bekannten Säure beabsichtige ich zunächst die Stellung der Nitrogruppe zu constatiren.

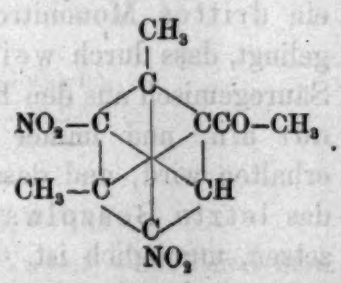
Die Säure bildet sich leicht und in guter Ausbeute, wenn man das Keton mit der verdünnten Lösung des Permanganates unter gutem Schütteln auf dem Wasserbade mässig erwärmt. Sie ist im kaltem Wasser kaum, in Alkohol, Aether etc. und in heissem Wasser reichlich löslich, und bildet farblose Nadeln, oder Säulchen, deren Schmelzpunkt bei 135° (uncorr.) liegt.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$:	Gefunden:
C	55,3	55,31 %
H	4,6	5,06 „
N	7,1	7,3 „.

Das Baryumsalz: $(C_9H_8NO_4)_2 . Ba$, ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen rundlichen Körnern, die aus Blättchen oder Nädelchen gebildet sind, und Krystallwasser nicht enthalten.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	26,09	26,10 %.

(3.5)Dinitro-(2.4)dimethylphenyl-Methylketon:
(Dinitroxylyl-Methylketon.)



Eine Dinitrirung des Ketons wird erreicht nur durch Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure. Am besten mischt man 3 Theile rauchende Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) mit 6 Theilen Schwefelsäurehydrat,

kühlt das Gemisch auf 10°—15° unter 0° ab, und trägt unter fortwährendem Umschütteln 1 Theil abgekühltes Keton in kleinen Portionen so ein, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. In diesem Fall — d. h. wenn der Process doch rasch verlaufen ist — erhält man eine gute Ausbeute an Dinitroketon und (neben öligen(?) nie zu vermeidenden Nebenprodukten) nur geringe Mengen eines zweiten krystallinischen Produktes, welches durch gleichzeitige Nitrosirung des Dinitroketons in der Ketonmethylgruppe entsteht. Lässt man dagegen den Process der Nitrirung ohne Einhaltung der Temperatur unter 0°, bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, dann erhält man mehr von dieser letzteren Substanz, aber von Dinitroketon so gut wie nichts! Genau ebenso, wie das Keton selbst, verhalten sich die beiden oben beschriebenen Mononitroderivate. Sie geben, wie schon hervorgehoben, dasselbe Dinitroketon (Schmelzp. 96°), resp. dasselbe Dinitroxylyl-Nitrosomethylketon vom Schmelzp. 209°.

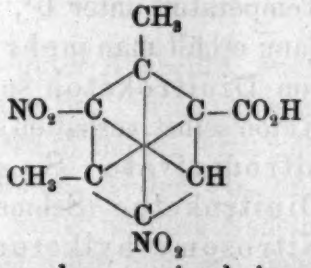
Zur Trennung und Reinigung der beim Nitriren mit dem Säuregemisch entstehenden Verbindungen giesst man sofort, wenn alles Keton gelöst ist, in eine reichliche Menge kaltes Wasser (6—8 Volum) ein, trennt das abgeschiedene Oel von der wässrigen Säure und wäscht das erstere möglichst frei von Säure. Dann wird das Oel mit Aether behandelt, wobei die nitrosirte Dinitroverbindung ungelöst als pulveriger Rückstand zurückbleibt. — Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers wieder ein braunes Oel, das etwa 10 Minuten lang in einem geräumigen Gefäss mit Wasserdampf behandelt und darauf mit einer verdünnten Sodalösung tüchtig geschüttelt wird. Der in der Sodalösung nicht lösliche Theil wird, nachdem er noch einmal durch Aufnehmen in Aether und Abdestilliren der getrockneten ätherischen Lösung gereinigt worden ist, nun endlich aus siedendem Alkohol krystallisirt.

Das reine Dinitroketon ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. leicht löslich und krystallisirt in langen, blassgelben Nadeln; beim raschen Concentriren der alkoholischen Lösung erhält man es als krystallinisches Pulver. Es schmilzt bei 96° (uncorr.), und zersetzt sich, bis zum Siedepunkt erhitzt, unter Explosion.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	50,4	50,7	50,2 %
H	4,2	4,8	4,1 „
N	11,76	12,1	— „

Ob es durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat gelingt, auch aus diesem Dinitroketon die entsprechende Ketoncarbonsäure zu erhalten, darüber habe ich erst gegenwärtig Untersuchungen beginnen lassen. Durch Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat (4O) in der Wärme entsteht glatt:

Die (3.5) Dinitro (2.4)-dimethylbenzoësäure:



Diese Säure ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig etc. leicht löslich und bildet meist ein weisses Pulver von kleinen glänzenden Krystallen; sublimirt bildet sie lange, seidenartige Nadeln; der Schmelzpunkt ist 199°—200° (uncorr.).

	Berechnet für $C_9H_8N_2O_6$:	Gefunden:
C	45,0	45,08 %
H	3,3	3,25 „
N	11,6	12,1 „.

Es sei gleich hier hinzugefügt, dass das schon oben erwähnte, gleich näher zu beschreibende Dinitroxylyl-nitrosomethyl-Keton bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die nämliche Dinitroxylylcarbonsäure giebt.

Die Salze der (3.5) Dinitro-(2.4)dimethylbenzoësäure sind im trocknen Zustand sehr explosiv.

Das Kaliumsalz ist zerfliesslich; es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, in der man es am besten aus der Säure durch Neutralisiren darstellt, beim Erkalten in kleinen Kryställchen aus. Ist dieses Salz ganz trocken, so explodirt es mit grösserer Heftigkeit, als die andern Salze.

Das Baryumsalz: $(C_9H_7N_2O_6)_2 . Ba + 1^1/_2 H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Krystallschüppchen.

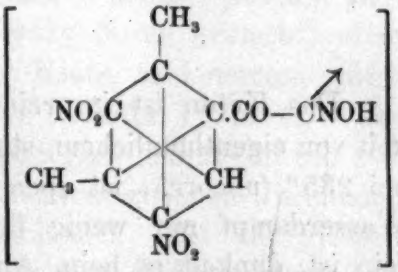
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,2	4,5 %
Ba	22,2	22,1 „ .

Das Calciumsalz: $(C_9H_7N_2O_6)_2.Ca$, krystallisirt sowohl beim Erkalten der heiss gesättigten, wie beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung in charakteristischen, aus schmalen Blättchen gebildeten, warzenförmigen Aggregaten, die kein Wasser enthalten.

Das Silbersalz: $C_9H_7N_2O_6.Ag$, fällt bei der doppelten Umsetzung als weisser, käsiger Niederschlag, der auch in heissem Wasser kaum löslich ist und nach dem Trocknen ein gelblichweisses, amorphes Pulver darstellt, welches kein Wasser enthält.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	31,12	31,43 %.

(3.5)Dinitro-(2.4)dimethyl-phenyl-Nitrosomethylketon:



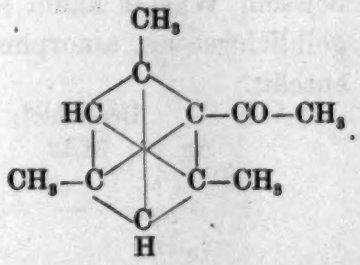
Den oben (S. 501) angeführten Entstehungsweisen dieser Verbindung ist hinzuzufügen, dass wir sie auch aus dem (S. 492) beschriebenen m-Xylyl-Nitrosomethyl-Keton dargestellt haben durch Nitriren mit dem Salpeter-Schwefel-Säuregemisch, natürlich auch unter Beobachtung niederer Temperatur.

Man erhält diese Verbindung beim Ausziehen der rohen Nitrirungsprodukte mit kaltem Aether als in diesem Lösungsmittel unlöslichen Körper in Form eines weissen Pulvers. Durch Auskochen mit Eisessig, in welchem sie fast ganz unlöslich ist, erhält man sie am besten rein mit dem Schmelzp. 208°—209° (uncorr.). Zum Umkrystallisiren kann man Nitrobenzol oder Aceton anwenden, aus beiden Lösungsmitteln krystallisiren glänzende, mikroskopische Blättchen vom Schmelzpunkt 209°. Beim Erhitzen über diese Temperatur tritt Zersetzung, am Ende Verpuffung ein, und wenn man von der trocknen Substanz auf ein heisses Platinblech schüttet, dann erfolgt Explosion unter Bildung eines verkohlten Rückstandes.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_6$:	Gefunden:
C	45,11	45,33 %
H	3,0	3,02 „
N	15,8	15,89 „.

Die schon vorher angeführte Oxydation dieser Verbindung zu der (3.5) Dinitroxylylcarbonsäure, sowie die verschiedene Entstehungsweisen lassen wohl an ihrer Constitution keinen Zweifel. Mit der Untersuchung ihrer Reductionsprodukte bin ich noch beschäftigt.

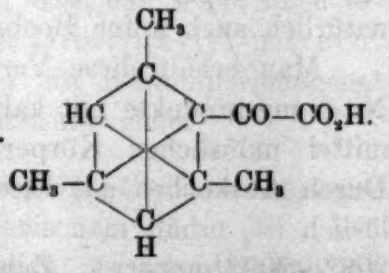
IV. Mesityl-Methylketon:
(Aceto-Mesiton.)
(Nach Versuchen von O. Claussen.[1])



Das Keton ist im reinen Zustand eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, stark anhaftendem Geruch; es siedet bei 235° (uncorr.), ist spec. leichter als Wasser und ist mit Wasserdampf nur wenig flüchtig. Nur wenn es nicht ganz rein ist, dunkelt es beim Aufbewahren rasch.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:	Gefunden:
C	81,48	81,40 %
H	8,64	8,90 „.

Mesityl-Glyoxylsäure:
(2. 4. 6) Trimethylbenzoyl-Ameisensäure.



Merkwürdiger Weise ist die Oxydation des Mesitylmethylketons zu der ihm entsprechenden α-Ketoncarbonsäure einer der schwierigst auszuführenden Processe. Man muss sehr vorsichtig bei niederer Temperatur arbeiten und am besten eine nicht concentrirtere als 0,4 procent. Permanganatlösung an-

[1]) Otto Claussen: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.

wenden, um einigermassen befriedigende Resultate zu erhalten; aber auch unter diesen Umständen werden immer noch beträchtliche Mengen von Trimethylbenzoësäure gebildet. In der Regel scheidet sich aus der alkalischen Reactionslösung, wenn man dieselbe nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Manganverbindungen mit Salzsäure übersättigt, die *α*-Ketoncarbonsäure in Gestalt eines gelben Oeles aus, welches am besten, wenn man es in der Flüssigkeit oder unter Wasser stehen lässt, nach einiger Zeit, oft erst nach mehreren Tagen, krystallinisch erstarrt. Unter Umständen aber, wie es scheint namentlich wenn man aus verdünnter Salzlösung durch recht langsames Eingiessen der Salzsäure an der Gefässwand hinunter und ohne Umrühren die Ausscheidung ganz allmählich vor sich gehen lässt, erhält man direct schöne, glänzende Krystalle.

Aehnliche Beobachtungen habe ich in neuerer Zeit übrigens auch mit anderen aromatischen Glyoxylsäuren gemacht, ohne jedoch über die Bedingungen ins Klare zu kommen, unter denen sich dieselbe Säure — d. h. dasselbe Präparat — das eine Mal als Oel, das eventuell lange Zeit gebraucht, um fest zu werden, das andere Mal unter scheinbar gleichen Umständen direct in schönen Krystallen ausscheidet. Bei der grossen Leichtigkeit, mit der im Allgemeinen diese Glyoxylsäuren Zersetzung erleiden, liegt die Möglichkeit nahe, dass die Oelform durch eine bestimmte Verunreinigung, die in Folge des Zerfalls einer wenn auch nur geringen Menge der Säure erzeugt wird, bedingt ist. Andererseits aber scheint es, dass diese Zersetzbarkeit nicht mehr so gross ist, wenn die Säuren einmal vollständig rein in krystallisirter Form vorliegen, und doch erhält man auch diese Präparate unter Umständen wieder in Oelform. — Wie schon früher bemerkt, behalte ich mir das eingehende Studium dieser Verhältnisse vor.

Von der durch weitergehende Oxydation stets in geringerer oder grösserer Menge gebildeten Trimethylbenzoësäure befreit man die Mesitylglyoxylsäure am einfachsten durch wiederholtes Behandeln mit nicht über 30° warmem Wasser, in welchem die erstere ziemlich leicht, die letztere fast gar nicht löslich ist. — Die reine Glyoxylsäure bildet grosse, säulenförmige Krystalle, die in der Regel, und zwar je grösser sie sind um so mehr, gelbliche Färbung zeigen. Sie schmelzen

bei 118° (uncorr.), sind unlöslich in kaltem, nur wenig löslich in heissem Wasser, lösen sich aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. — Die von Herrn Nass[1]) mit der reinen Säure ausgeführte Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	68,8	68,51 %
H	6,25	6,34 „.

Von Salzen seien vorläufig erwähnt:

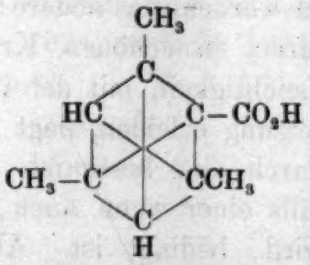
Das Baryumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ba + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,9	7,71 %.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich; es krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, die Wasser zu enthalten scheinen, wenigstens beim Aufbewahren vorwittern.

Durch Oxydation entsteht mit Leichtigkeit die

Mesitylcarbonsäure[2]):
[(2. 4. 6) Trimethylbenzoësäure].



Sie krystallisirt aus heissem Wasser in gut ausgebildeten würfelähnlichen Formen, die den constanten Schmelzp. 155° (uncorr.) besitzen. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und entwickelt beim Erwärmen in auffallender Weise einen an Honig erinnernden Geruch. In Aether, Alkohol, Chloroform etc. ist sie leicht löslich und sublimirt unzersetzt.

Das Baryumsalz krystallisirt in farblosen Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten. Das Silbersalz bildet glänzende,

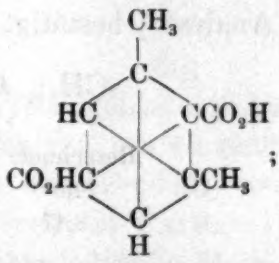
---

[1]) Georg Nass: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889, S. 31.

[2]) Dieselbe Säure ist von Jacobsen: Ber. 15, 1855, und Bielefeld: Ann. 198, 384, durch Oxydation des Isodurols erhalten und als in derben Prismen krystallisirend unter dem Namen von β-Isodurylsäure mit dem Schmelzp. 151° beschrieben.

fächerartig gruppirte Krystalle, die in heissem Alkohol und in Wasser löslich sind.

Durch weitere Oxydation mit übermangansaurem Kali entsteht nach den Versuchen von Nass (s. oben) nur eine zweibasische Säure, nämlich:

(2. 6) Dimethylterephtalsäure: 

;

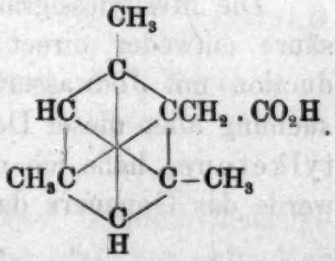
Es wird also nur die zur Carboxylgruppe der Mesitylcarbonsäure paraständige Methylgruppe, keine der beiden orthoständigen, oxydirt.

Die (2. 6) Dimethylterephtalsäure krystallisirt aus heissem Wasser, wie aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln, welche bei 206° (uncorr.) schmelzen. Sie sublimirt, ohne in Anhydrid überzugehen, unverändert zu Nadeln, die bei 206° schmelzen. In Aether, Chloroform etc. ist sie leicht löslich.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	61,86	61,69 %
H	5,15	5,60 „.

Das Baryumsalz: $C_{10}H_8O_4.Ba + 3H_2O$, bildet prachtvolle, grosse, perlmutterglänzende, wie es scheint aus Blättchen gebildete Krystallaggregate, die wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	14,1	14,4 %.

Mesitylessigsäure:
[(2. 4. 6) Trimethylphenylessigsäure] 

Diese Säure gewinnt man am besten aus dem nach der Willgerodt'schen Methode durch Einwirkung von Schwefel-

ammonium auf Mesitylmethylketon dargestellten Amid. Letzteres krystallisirt in kleinen, farblosen Kryställchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol, wie auch in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich sind. Es sublimirt unzersetzt und schmilzt constant bei 208° (uncorr.). Die Analyse[1]) bestätigt die Formel:

$$(CH_3)_3 . C_6H_2 . CH_2—CO . NH_2.)$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	74,6	74,85 %
H	8,47	8,51 „.

Aus diesem Mesitylacetamid erhält man die Mesitylessigsäure leicht durch Kochen mit Kali und Ausfällen des entstandenen Kalisalzes mit Salzsäure. Sie bildet ein weisses, kleinkrystallinisches Pulver, das in heissem Wasser, Alkohol, Aether leicht, in kaltem Wasser kaum löslich ist. Die Säure sublimirt unzersetzt zu kleinen, farblosen, dünnen Nadeln und schmilzt bei 164° (uncorr.).

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	74,16	74,21 %
H	7,86	7,94 „.

Das Baryumsalz: $(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ba + 3H_2O$, bildet glasglänzende, farblose, kleine Krystallnadeln, die in heissem Wasser leicht löslich, auch in kaltem Wasser nicht unlöslich sind.

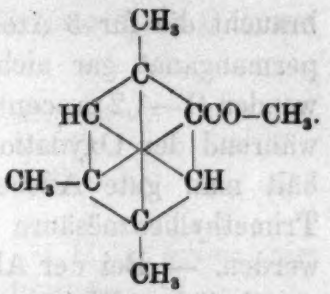
	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,9	10,04 %.

Die Mesitylessigsäure kann auch aus der Mesitylglyoxylsäure entweder direct oder über die Glycolsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff dargestellt werden. — Die Untersuchung aller dieser Derivate und dieser Reactionen des Mesitylketones habe ich neuerdings wieder aufnehmen lassen und werde das Genauere darüber nächstens mittheilen.

---

[1]) Georg Nass: Inaug.-Dissert. S. 42 ff.

V. Pseudocumyl-Methylketon:
(2.4.5) Trimethylphenyl-Methylketon:
(Acetol-pseudocumon.)
(Nach Versuchen von R. Schmid.[1])

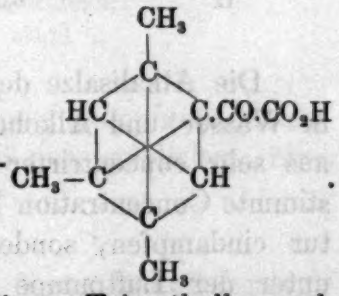


Bei der Behandlung von reinem Pseudocumol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid nach der von uns eingeführten Methode entsteht wesentlich nur das eine Produkt, welches sich dadurch ableitet, dass der Acetylrest in Parastellung zu dem einen, diese Stelle noch substituirbar habenden Methylrest tritt. — Das reine Keton ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 246°—247° (uncorr.) siedet. Beim Abkühlen auf 0° krystallisirt es in schönen, wasserhellen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 10° liegt. In Wasser ist es wenig, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Eisessig etc. löslich, ebenso löst es sich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. — Seine Constitution, entsprechend der oben gegebenen Structurformel, ist unzweifelhaft nachgewiesen durch die noch näher zu erwähnende glatte Oxydation zu Durylsäure — (2. 4. 5) Trimethylbenzoësäure — vom Schmelzpunkt 150°.

Die Analyse des Ketones ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:	Gefunden:
C	81,48	81,47 %
H	8,64	8,71 „ .

Pseudocumyl-Glyoxylsäure:
(2.4.5) Trimethylphenyl-α-Ketoncarbonsäure.



Die Oxydation des Ketones zu dieser Trimethylbenzoylameisensäure geht auffallend leicht und glatt vor sich: Man

[1]) Robert Schmid: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1887.

braucht die für 3 Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganat gar nicht in zu sehr grosser Verdünnung anzuwenden (1—1,2 procent. Lösung); wenn man nur die Temperatur während der Oxydation nicht über 12°—14° steigen lässt, erhält man gute Ausbeute, ohne dass erhebliche Mengen von Trimethylbenzoësäure durch weitergehende Oxydation gebildet werden. — Bei der Abscheidung der Ketoncarbonsäure in der gewöhnlichen Weise wird sie zunächst in der Regel als gelbes Oel erhalten, welches nach gutem Auswaschen mit Wasser nach längerer oder kürzerer Zeit zu einer weichen Krystallkruste erstarrt. Die gereinigte Säure krystallisirt in feinen weissen Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 75° (uncorr.) liegt. Trotz dieses niedrigen Schmelpunktes (im Vergleich zum isomeren Mesitylderivat) kann gerade diese Säure, wenigstens theilweise, leicht direct in fester Form krystallisirt aus den Salzen abgeschieden werden, während ein Theil allerdings immer als Oel oder wenigstens weich in Teigconsistenz auftritt. — Die reine Säure ist in heissem Wasser merklich löslich, sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform etc.; sie zeigt alle die charakteristischen Reactionen der α-Ketoncarbonsäuren. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt an der Luft oxydirt sie sich allmählich zu Durylsäure und Kohlensäure; beim Erhitzen ohne Luftzutritt scheint sie sich gegen 250° in den Aldehyd der Durylsäure und Kohlensäure, zum Theil aber auch in Kohlenoxyd und Durylsäure zu zerlegen. (Diese Reaction wird auch an anderen Glyoxylsäuren näher studirt.)

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C	68,78	68,63 %
H	6,25	6,42 „ .

Die Alkalisalze der Pseudocumoylameisensäure sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie krystallisiren erst aus sehr concentrirter Lösung, doch darf man über eine bestimmte Concentration hinaus nicht mehr in höherer Temperatur eindampfen, sondern muss bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe eindunsten lassen, sonst erfolgt Zersetzung, die sich durch einen eigenthümlichen Geruch, wohl von dem Aldehyd, sofort zu erkennen giebt.

Das Kaliumsalz: $C_{11}H_{11}O_3K + H_2O$, bildet weisse, perl-

mutterglänzende Blättchen, die sich schieferartig zu dickeren Aggregaten auf einander lagern.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,26	7,18 %
K	16,95	16,69 „.

Das Natriumsalz: $C_{11}H_{11}O_3Na + 1^1/_2H_2O$, krystallisirt in einzelnen, kleinen, farblosen, dünnen Blättchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,2	10,75 %
Na	10,74	10,75 „.

Das Baryumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2.Ba + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	12,18	12,31 %
Ba	26,39	26,47 „.

Das Calciumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2.Ca + 3H_2O$, bildet rosettenförmige Aggregate, die aus kurzen, derben Krystallen gebildet sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,28	11,27 %
Ca	9,47	9,54 „.

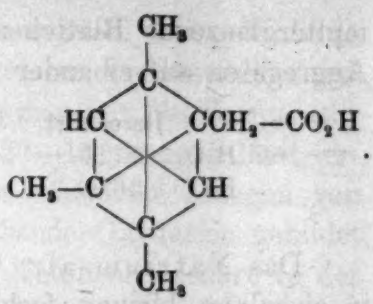
Das Sibersalz fällt durch doppelte Umsetzung als weicher, krystallinischer Niederschlag, der ziemlich lichtbeständig ist.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	35,45	35,11 %.

Das Bleisalz bildet einen weissen, klumpigen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser zu einer gelblichen, zähen Masse zusammenbäckt.

Die Versuche über die Reduction dieser Pseudocumylglyoxylsäure zu der entsprechenden Glycolsäure, resp. Essigsäure, sind noch nicht abgeschlossen, sie bleiben einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Die (2.4.5) Trimethylphenyl-Essigsäure[1]):



habe ich inzwischen mit Herrn Nass direct aus dem Pseudocumylmethylketon aus dem nach der Willgerodt'schen Methode erhaltenen Acetamid dargestellt.

Das (2.4.5) Trimethylphenyl-Acetamid ist dem weiter oben beschriebenen (2.4.6) Trimethyl-Isomeren sehr ähnlich. Es bildet kleine, glänzende Krystallblättchen, welche bei 174° schmelzen.

	Ber. für $(CH_3)_3 . C_6H_2 . CH_2 . CONH_2$:	Gefunden:
C	74,6	74,9 %
H	8,47	8,49 „.

Die daraus durch Verseifen mit Kali erhaltene Pseudocumylessigsäure bildet aus heissem Wasser kleine, weiche Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 118° (uncorr.) liegt; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform etc. leicht löslich und sublimirt unverändert zu kleinen Nadeln.

	Ber. für $(CH_3)_3 . C_6H_2 . CH_2 . CO_2H$:	Gefunden:
C	74,16	74,10 %
H	7,88	7,81 „.

Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen, schwach gelblichen Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich sind, und $2H_2O$ enthalten.

	Ber. für $(C_{11}H_{13}O_2)_2 . Ba + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,27	7,31 %.

Durch Oxydation entsteht aus der Pseudocumyl-Glyoxylsäure sowohl mittelst verdünnter Salpetersäure, wie auch mittelst Permanganat die (2.4.5) Trimethylbenzoësäure, Durylsäure nach Jannasch.[2]) Aus Benzol in langen, farblosen

[1]) Nass: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

[2]) Z. Chem. 1870, S. 449. Vergl. auch Gissmann: Ann. Chem. 216, 205.

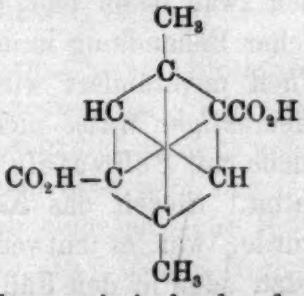
Nadeln krystallisirt, wurde sie durch ihren Schmelzpunkt 150°, sowie durch die Analyse und die Darstellung des mit $7H_2O$ in tafelförmigen Prismen anschiessenden Barytsalzes sicher identificirt.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C	73,16	72,97 %
H	7,31	7,44 „ .

Nach ihrer Entstehung aus symmetrischem Durol kann über ihre Constitution ein Zzweifel nicht bestehen.

Ausser dieser Trimethylbenzoësäure wurde namentlich bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure — durch Oxydation der Glyoxylsäure mit der berechneten, einem Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Permanganat entsteht nur die Durylsäure — noch eine zweite nicht mit Wasserdampf flüchtige Säure erhalten, die leicht als die

(2.5) Dimethyl-Terephtalsäure:
(Cumidinsäure nach Jannasch.[1])



,

bestimmt werden konnte. Sie ist in kaltem, wie in kochendem Wasser sehr wenig löslich, ebenso in Aether; aus heissem Alkohol krystallisirt sie in kleinen, kurzen Nädelchen, welche, ohne zu schmelzen, zu Blättchen sublimiren. Bei der Destillation ihrer Salze mit Natronkalk liefert sie p-Xylol (durch die Oxydation zu Terephtalsäure bestimmt). Die Analyse der Säure ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	61,85	61,63 %
H	5,15	5,27 „ .

Da mittlerweile von Schnapauff[2]) nachgewiesen wurde, dass bei der Oxydation des Durols, resp. der Durylsäure, mit Salpetersäure, wie auch mit übermangansaurem Kali zwei somere Cumidinsäuren — die 4. 6 Dimethylisophtal-

[1]) Z. Chem. 1871, S. 33.
[2]) Ber. 19, 2508.

säure und die (2.5) Dimethylterephtalsäure — entstehen, so habe ich später in Gemeinschaft mit Nass[1]) die Oxydationsversuche mit dem Pseudocumyl-Methylketon, sowie auch mit der aus dem letzteren erhaltenen Glyoxylsäure und mit der aus dieser gewonnenen Trimethylbenzoësäure wieder aufgenommen und, wie vorauszusehen war, durch dieselben constatirt, dass in allen diesen Fällen, in genauester Uebereinstimmung mit Schnapauff's Angaben, stets die beiden isomeren zweibasischen Säuren gebildet werden. Uebrigens werde ich auf diese Oxydation nächstens bei anderer Gelegenheit noch etwas eingehender zu sprechen kommen.

Durch Einwirkung von Salzsäuregas aus dem Pseudocumyl-Methylketon ein Condensationsprodukt zu erhalten, gelingt unter keinen Umständen. Das Keton färbt sich zwar schon bald dunkelbraun, allein auch nach dreimonatlicher Behandlung in der gewöhnlichen Weise wurde der grösste Theil unverändert wiedererhalten, während ausser verharzter, theerartiger Masse nichts Neues gebildet war. Auch die Versuche mit Schwefelsäure ergaben nicht das gewünschte Resultat. Soweit das Keton nicht unverändert wieder erhalten wurde, war es entweder vollständig bis zur Verkohlung zersetzt, oder in den Fällen, in welchen vorsichtig und mit wenig Schwefelsäure erwärmt wurde, war es unter Bildung von Schwefeldioxyd zu Durylsäure oxydirt.

Auch für die Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazids haben sich bei dem Pseudocumylmethylketon gewisse Schwierigkeiten ergeben, insofern es R. Schmid nicht gelungen ist, diese Verbindungen in krystallisirter Form zu erhalten. Allerdings wurde damals, als die Untersuchung Schmid's ausgeführt worden ist, auf diese Derivate der Ketone noch kein besonderes Gewicht gelegt, und da andererseits an der Hand unserer heutigen Erfahrungen die Darstellung dieser Verbindungen wohl auch bessere Aussichten hat, so habe ich jüngst die Versuche dazu von neuem in Angriff nehmen lassen und werde darüber, sowie auch über die Reductionsprodukte des Pseudocumylketons später ausführlich berichten.

(Fortsetzung folgt.)

---

[1]) G. Nass: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1889.

LVII. Beiträge zur Kenntniss des Acetonchloroforms, Chlorisobuttersäuretrichlorids und des Acetonchloroformäthers;

von

C. Willgerodt und S. Schiff.

Umwandlungen des festen Acetonchloroforms:

I. Unter dem Einflusse von conc. und rauchender Schwefelsäure; Darstellung der Säuren $C_6H_9O_6Cl$ und $C_6H_{10}O_7$.

a) Chlorhydroxyätherpropionsäure $C_6H_9O_6Cl$.

Werden in einem Kölbchen 10 Grm. Acetonchloroform mit 100 Grm. conc. Schwefelsäure übergossen, so ist in den ersten Stunden des Beisammenseins dieser Substanzen keine Einwirkung warzunehmen; nach und nach aber wird das Gemisch braun, und gleichzeitig stellt sich eine schwache Salzsäure- und Kohlensäureentwicklung etc. ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde constatirt, dass nur minimale Mengen des Acetonchloroforms zur Umsetzung gelangt waren. Mit Erfolg verläuft gedachter Versuch indessen, wenn man das Acetonchloroform-Schwefelsäuregemisch auf einem Wasserbade schwach erwärmt; die Gasentwicklung wird alsdann sehr bald eine heftige, so dass einstweilen die Wärmezufuhr vermieden werden muss; der Kolben ist erst dann wieder auf das Wasserbad zu stellen, wenn die Gasentwicklung nachlässt. Bei solcher Arbeit ist die Umwandlung nach 6 Stunden beendigt; der Kolbeninhalt färbt sich dabei tiefbraun. — Die sich entwickelnden Gase wurden aufgefangen und analysirt: dieselben bestehen aus Salzsäure, Kohlensäure und schwefliger Säure. Das im Kolben verbleibende Reactionsgemisch wurde mit Wasser versetzt und mit Aether ausgezogen; der abgehobene, ätherische Auszug ist noch einige Male mit Wasser zu waschen, um die aufgenommene Schwefelsäure und Salzsäure zu entfernen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine schwere,

braune, ölige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt. Um die entstandene Säure rein zu erhalten, ist sie der fractionirten Destillation zu unterwerfen; bei derselben wird ein zwischen 170° bis 180° übergehendes, nur noch schwach braun gefärbtes, in der Vorlage erstarrendes Oel gewonnen, welches, nochmals destillirt, zu der reinen, bei 183° siedenden Säure führt.

Analysen der bei 183° siedenden Substanz:

	Gefunden[1]):	Berechnet auf $C_6H_9O_6Cl$:
C	34,00	33,88 %
H	5,72	4,23 „
Cl	15,6	16,70 „.

Die Bildung der Säure aus dem Acetonchloroform lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2C_4H_7OCl_3 + 8H_2SO_4 = C_6H_9O_6Cl + 2CO_2 + 5HCl + 8H_2O + 8SO_2$$

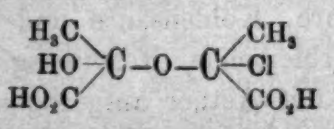
Der Verlauf der Reaction lässt sich in verschiedener Weise deuten; höchst wahrscheinlich ist es, dass das Acetonchloroform zunächst in den Acetonchloroformäther

$$(CH_3)_2(CCl_3)C.O.C(CCl_3)(CH_3)_2$$

übergeht, und dass dieser durch die oxydirende Schwefelsäure in der Weise abgebaut wird, dass sich die Säuretrichloridgruppen (CCl_3) in Carboxylgruppen verwandeln, diese abgespalten und einerseits durch (OH), andererseits durch Cl ersetzt, und dass weiter zwei Methylgruppen zu Carboxylgruppen oxydirt werden.

Versuche, diese Säure durch Anwendung von rauchender Schwefelsäure zu gewinnen, waren von geringem Erfolg; es stellte sich heraus, dass durch dieselbe ein grosser Theil des Acetonchloroforms gänzlich zerstört wird, und dies veranlasst die geringe Ausbeute an der zu gewinnenden Substanz.

Einstweilen sprechen wir die erhaltene neue Säure als secundäre Chlorhydroxyätherpropionsäure an, welcher die folgende Structurformel zukommen würde:



[1]) Der höhere Wasserstoffgehalt und der geringere Chlorgehalt der analysirten Substanz erklärt sich daraus, dass die Säure mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht.

Da eine solche Säure zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, so ist sie für die theoretische Chemie von Bedeutung; der eine von uns wird es aus diesem Grunde nicht unterlassen, dieselbe im grösseren Maassstabe darzustellen, um ihr optisches Verhalten prüfen und ihre Structur ergründen zu können.

Die Chlorhydroxyätherpropionsäure bildet grosse, weisse, federförmige Krystalle; sie schmilzt bei 31,5° und siedet gegen 183°. Diese Säure zieht mit grosser Begierde Wasser aus der Luft an und zerfliesst deshalb in Bälde zu einer öligen Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in Wasser, sowie auch in den gewöhnlicheren organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol etc. auf.

Alle mit dieser Substanz dargestellten Salze charakterisiren sie als eine zweibasische Säure.

Barytsalz $(C_6H_7O_6Cl)\overset{II}{Ba} + 2H_2O$; dasselbe lässt sich erhalten durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt; es löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus demselben in Form kleiner weisser Gebilde, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Bei der Analyse wurden 9,12% Wasser und 35,42% Baryum gefunden; berechnet wurden 9,37% H_2O und 35,69% Ba.

Bleisalz $(C_6H_7O_6Cl)Pb + 2H_2O$. Darstellung: die freie Säure wird mit kohlensaurem Blei erhitzt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in schönen glänzenden Blättchen.

Kupfersalz $(C_6H_7O_6Cl)Cu + 2H_2O$; dasselbe entsteht ebenfalls durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kupfer; es ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus demselben in schönen blauen Krystallen aus.

Bei der Analyse wurden 12,25% statt 11,65% H_2O und 23,38% statt 23,17% Cu gefunden.

Das Cobaltsalz bildet ein rothes Krystallpulver, das Nickelsalz grüne Blättchen; beide Verbindungen werden über die entsprechenden kohlensauren Salze gewonnen.

b) Aetheräthylidenmilchsäure $C_6H_{10}O_7$.

Die Verbindung $C_6H_{10}O_7$ ist eine zweibasische Säure; sie bildet eine syrupartige Flüssigkeit, die sich leicht in Wasser und Aether auflöst.

Gewonnen wird diese Säure aus der Chlorhydroxyläther-propionsäure; neutralisirt man diese mit Kalilauge, so tritt schon bei schwacher Erwärmung des entstandenen Kaliumsalzes, unter Bildung von Chlorkalium, saure Reaction ein, indem es in äthermilchsaures Kalium nach folgender Gleichung übergeht:

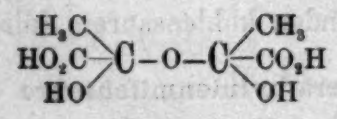
$$C_6H_7O_6ClK_2 + H_2O = C_6H_9O_7K + ClK.$$

Setzt man dagegen die Chlorhydroxypropionsäure in der Hitze mit Kalilauge um, so erhält man, sobald vollständige Neutralisation eingetreten ist, das secundäre Salz der Aethermilchsäure, welches sich leicht von Chlorkalium trennen lässt. Zu diesem Zwecke werden die wässerigen Lösungen der Salzgemische auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei nur das organische Salz in Lösung geht.

Das so gewonnene Kaliumsalz ist chlor- und wasserfrei, es lieferte 28,86 % K; es berechnen sich auf die Formel $C_6H_8O_7K_2$ 28,88 % K.

Aus dem Kaliumsalz resultirt die freie Säure, wenn man dasselbe mit conc. Salzsäure übersäuert; in Aether aufgenommen, liefert sie nach dem Verdunsten desselben einen Syrup, der nicht krystallisirte, wenngleich er mehrere Tage im Exsiccator aufbewahrt wurde.

Nach dem Vorstehenden ist es unzweifelhaft, dass die Verbindung $C_6H_{10}O_7$ eine zweibasische Säure ist; ihre Entstehung aus der gechlorten Muttersubstanz beweist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe, die den Platz des Chloratoms einnimmt. Es kann nunmehr nicht mehr schwer fallen, festzustellen, dass diese Säure überdies eine zweite Hydroxylgruppe und ein Aethersauerstoffatom enthält, dass sie eine vieratomig zweibasische Säure ist und der Aetheräthylidenmilchsäure entsprechen wird, welcher die Formel:



zukommen würde.

Das genauere Studium dieser Säure und damit die Aufklärung ihrer Constitution behalten wir uns vor.

II. Unter dem Einflusse von conc. Phosphorsäure, von Salzsäuregas und rauchender Salpetersäure.

1. Conc. Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,7 wirkt erst auf das Acetonchloroform ein, wenn das Gemisch beider Körper in Röhren längere Zeit auf 200° erhitzt wird. Die entstehenden braunen, schmierigen Produkte wurden als organische, phosphorhaltige Verbindungen erkannt; jedenfalls haben sich Ester der Phosphorsäure, aber kein Acetonchloroformäther gebildet.

2. Salzsäuregas, drei Stunden durch eine Acetonchloroform-Chloroformlösung geleitet, übt nicht den geringsten Einfluss aus.

3. Rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 löst das Acetonchloroform in der Kälte unverändert auf; beim Erwärmen wird dasselbe unter Kohlensäure- und Chlorentwicklung dagegen vollständig zerstört.

III. Unter dem Einflusse von Basen.

1. Wird Acetonchloroform mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge gekocht, so bildet sich binnen kurzer Zeit das Salz der α-Oxyisobuttersäure; aus demselben wurde die freie Säure vom Schmelzp. 79° erhalten.

2. Von alkoholischem und gasigem Ammoniak wird das Acetonchloroform nur bei starkem Erhitzen angegriffen; es bildet sich alsdann ein Körper von einem sehr intensiven, äusserst unangenehmen Geruche; es gelang uns bislang nicht, die Art dieser Substanz festzustellen.

3. Anilin wirkt auf das Acetonchloroform selbst bei hohen Temperaturen nicht ein; trägt man dagegen das Acetonchloroform in eine Anilinkalium-Anilinlösung ein, so verschwindet dasselbe unter zischendem Geräusche und grosser Wärmeentwicklung unter Bildung von Phenylcarbylamin und Aceton:

$$(CH_3)_2C(OH)(CCl_3)+HKN.C_6H_5=H_5C_6.N\equiv C+(CH_3)_2CO+KCl+2HCl$$

IV. Unter dem Einflusse einiger Metalloide für sich oder in Gegenwart von Laugen.

1. Wird ein inniges Gemenge von Acetonchloroform und Jod in der Kälte mit wässeriger Natronlauge übergossen, so bildet sich sofort unter Gasentwicklung Jodoform. Das sich entwickelnde Gas ist vollkommen kohlensäurefrei, verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und wird von salzsaurer Kupferchlorürlösung absorbirt: dasselbe ist Kohlenoxyd. In den alkalischen Mutterlaugen des Jodoforms wurde ausser anorganischen Salzen ameisensaures Natron nachgewiesen. Die Ameisensäure wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, überdestillirt und geprüft. Die primär sich vollziehende Reaction gedachter Substanzen erklären wir nach folgender Gleichung:

$$C(OH)(CH_3)_2CCl_3 + 10J + 8KOH =$$
$$CO + HCO_2K + 2CHJ_3 + 3KCl + 4KJ + 6H_2O.$$

Da die Ausbeuten an Jodoform gering sind, so ist anzunehmen, dass ein Theil desselben durch die Lauge ebenfalls in ameisensaures Kalium übergeführt wird.

2. Uebergiesst man Acetonchloroform mit Brom und fügt darauf Natronlauge hinzu, so beginnt sofort eine lebhafte Kohlenoxydentwicklung, die erst nach einigen Tagen beendigt ist. Am Boden des Gefässes schied sich nur wenig Bromoform ab, das mit Kaliumhydroxyd in ameisensaures Kalium und Bromkalium umgesetzt wurde.

3. Schwefel wirkt in geschlossenen Röhren bei 180° nicht auf Acetonchloroform ein, bei 270° dagegen scheint tiefgehender Zerfall desselben, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und organischen Schwefelverbindungen zu erfolgen.

V. Unter dem Einflusse von Jodmethyl und metallischem Natrium, sowie von Zinkäthyl.

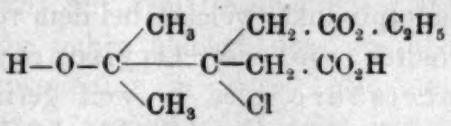
1. Um die drei Chloratome des Acetonchloroforms durch Methyl zu ersetzen, wurde dasselbe in absolut ätherischer Lösung mit fein vertheiltem metallischen Natrium behandelt. Anfangs verläuft der Process scheinbar normal; jedoch schon

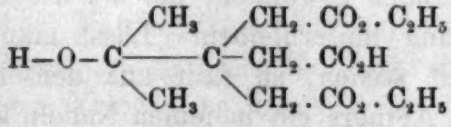
nach kurzer Zeit tritt Braunfärbung des Kolbeninhaltes ein, der sich schliesslich zum Theil in eine zähe, harzige Masse verwandelt, die das Natrium an einer ferneren Einwirkung verhindert. Weder aus dem Aetherabguss, noch aus dem Harz liess sich ein einheitlicher Körper darstellen.

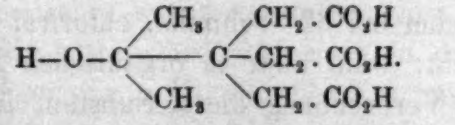
2. Ebenso wenig wurde ein Erfolg erzielt, als das Acetonchloroform mit Zinkäthyl in einer Kohlensäureatmosphäre bearbeitet wurde. In diesem Falle tritt schon bei niederer Temperatur Verschmierung der Agentien ein; beim Erhitzen derselben in zugeschmolzenen Röhren zerfallen sie gänzlich.

VI. Unter dem Einflusse von Natriumacetessigäther; Darstellung der Säuren $C_{10}H_{17}ClO_5$, $C_{14}H_{24}O_7$ und $C_{10}H_{16}O_7$.

Nach unseren Untersuchungen repräsentirt der Körper der Formel $C_{10}H_{17}ClO_5$ die Oxyisopropyl-β-chlor-monoäthylesterglutarsäure (Oxyisobutyrchlorid-monoäthylesterdiacetsäure), der Körper der Formel $C_{14}H_{24}O_7$ die Oxyisopropylformyldiäthylestertriacetsäure (Oxyisobutyro-diäthylestertriacetsäure) und der Körper der Formel $C_{10}H_{16}O_7$ die Oxyisopropylformyltriacetsäure (Oxyisobutyrotriessigsäure). Es kommen diesen drei Säuren die folgenden Constitutionsformeln zu:

1.


2.


3.


Zum Zweck der Darstellung dieser Verbindungen löse man 4 Grm. Natrium in absolutem Alkohol auf, füge nach dem Erkalten 44,5 Grm. Acetessigester und darauf 8,5 Grm. Acetonchloroform hinzu. Da in der Kälte keine Einwirkung stattfindet, so ist das Gemenge der Agentien auf dem Wasserbade am Rückflusskühler so lange zu erhitzen, bis sich kein

Chlornatrium mehr abscheidet. Nach zweitägiger Wärmezufuhr ist die Reaction beendigt, und man hat nunmehr den Alkohol abzudestilliren, den Rückstand mit Wasser zu versetzen, zu übersäuern und mit Aether auszuschütteln. Wird das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende braune Oel der fractionirten Destillation unterworfen, so geht der grösste Theil desselben zwischen 175°—178° als schwach gelb gefärbtes, angenehm riechendes, chlorhaltiges Oel über, das sich schwer in Wasser löst, demselben aber eine saure Reaction verleiht. Die von diesem Oel ausgeführten Analysen sprechen für die Formel $C_{10}H_{17}O_5Cl$:

	Gefunden:	Berechnet:
C	47,37	47,50 %
H	6,70	6,73 „
Cl	14,39	14,05 „.

Die Bildung dieser Säure vollzieht sich in drei Phasen: 1. Unter Chlornatriumbildung setzen sich 2 Mol. Natriumacetessigäther mit 1 Mol. Acetonchloroform um, 2. aus der entstehenden Verbindung werden durch 2 Mol. Natriumhydroxyd die beiden Acetylgruppen abgespalten, 3. der hierauf verbleibende Doppelester wird zur Hälfte verseift.

Die Oxyisopropyl-β-chlor-monoäthylesterglutarsäure ist das Hauptprodukt, welches bei dem vorgeschriebenen Arbeitsgange erhalten wird; die Oxyisopropylformyl-diäthylester-triacetsäure wird in weit geringeren Mengen aus den Mutterlaugen gewonnen, die bei der Darstellung der vorigen Verbindung hinterbleiben. Lässt man diese Laugen eine längere Zeit stehen, so fällt aus denselben durch die Verdunstung des Aethers ein in feinen Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher bei 62° schmilzt, chlorfrei ist und sich in Wasser gar nicht, wohl aber in organischen Lösungsmitteln auflöst. — Eine Verbrennung dieser Substanz lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_{24}O_7$:
C	55,13	55,26 %
H	7,50	7,89 „.

Diese Säure ist somit aus dem Actonchloroform dadurch entstanden, dass sich die drei Chloratome eines Moleküls des-

selben mit dem Natrium von drei Molekülen Natriumacetessigester verbanden, dass dann weiter alle drei Acetylgruppen aus der neuen Verbindung durch Natronlauge abgespalten und der so derivirende dreifache Ester zu einem Drittel verseift wurde.

Um die dieser Essigsäure zu Grunde liegende Oxyisopropylformyltriacetessigsäure zu gewinnen, wurde erstere mit Kalilauge vollständig verseift, das Salz mit Salzsäure übersäuert und die freigewordene Säure in Aether aufgenommen; sie repräsentirt eine ölige Flüssigkeit, die auch bei längerem Stehen nicht fest wurde. Das oxyisopropylformyltriacetsaure Kalium wurde dadurch erhalten, dass die Säure in Wasser aufgenommen und mit Kalilauge neutralisirt wurde.

Die Analyse dieses Salzes ergab 32,52% K, berechnet wurden auf die Formel $C_{10}H_{13}O_7K_3$ 32,32% K.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Oxyisopropylformyltriacetsäure der Citronensäurereihe der Formel $C_nH_{2n-4}O_7$ angehört, deren erstes Glied die Oxyformyltricarbonsäure (Carboxytartronsäure) ist.

Umwandlungen des Chlorisobuttersäuretrichlorides.

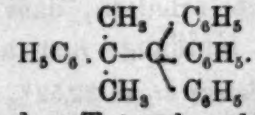
Viele von uns mit dem Chlorisobuttersäuretrichlorid ausgeführte Versuche haben gelehrt, dass aus dem Acetonchloroform durch Umwandlung in jenes Tetrachlorid ein äusserst beständiger Körper geworden ist, den wir weder mit Cyankalium, Cyansilber, Natriumacetessigäther, noch Wasser umzusetzen vermochten. Alkoholische Kalilauge wirkt nur äusserst langsam auf diese Verbindung ein und erst nach längerem Kochen des Gemisches war festzustellen, dass nur ein kleiner Theil des Chlorisobuttersäuretrichlorides in die Oxyisobuttersäure übergegangen war. Metallisches Natrium, mit absolutem Aether versetzt, Natrium und Jodmethyl, sowie Zinkäthyl lieferten mit Chlorisobuttersäuretrichlorid stets nur schmierige, harzige Massen, die zu keinem einheitlichen Körper führten.

Darstellung und Eigenschaften des unsymmetrischen Dimethyltetraphenyläthans aus dem Chlorisobuttersäuretrichlorid.

Das unsymmetrische Dimethyltetraphenyläthan ist ein schwach gelb gefärbtes, bei 272° siedendes, aromatisch riechendes Oel. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

	Gefunden:	Berechnet:
C	92,63	92,82 %
H	7,10	7,18 „ .

Da die Chloratome der Muttersubstanz dieser Verbindung durch vier Phenylgruppen ersetzt sind, so gebührt derselben die Constitutionsformel:

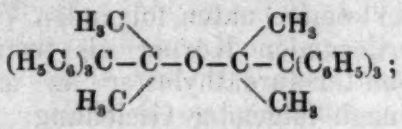


Zur Darstellung des Tetraphenyldimethyläthans wurden 20 Grm. Chlorisobuttersäuretrichlorid in überschüssigem Benzol aufgelöst und mit Aluminiumchlorid versetzt. Da in der Kälte keine Einwirkung zu bemerken war, so wurde das Gemisch drei Tage am Rückflusskühler gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Salzsäureentwicklung ihr Ende erreicht und die Reaction wurde als beendigt angesehen. Der schwarze, harzige Kolbeninhalt wurde nun vorsichtig mit Wasser versetzt und schliesslich mit Wasserdämpfen destillirt. Hierbei ging zunächst Benzol, mit einer öligen Substanz gemischt, über, später schied sich aus den condensirten Wasserdämpfen ein schweres, gelbes Oel ab. Die so gewonnenen öligen Flüssigkeiten wurden vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt. Nachdem das Benzol abgetrieben war, stieg das Thermometer rasch auf 255°. Das von 255°—267° übergehende Oel enthielt noch Spuren von Chlor; die Fraction vom Siedepunkt 272° dagegen war vollkommen chlorfrei.

Umwandlungen des Acetonchloroformäthers $(Cl_3C)(CH_3)_2C.O.C(CCl_3)(CH_3)_2$.

I. Unter dem Einflusse von Aluminiumchlorid und Benzol; Darstellung des Tetramethyl-hexaphenyl-äthyläthers.

Der von uns neu dargestellte Tetramethylhexaphenyläthyläther entspricht der Formel:



derselbe repräsentirt ein bei 262° (uncorr.) siedendes, aromatisch riechendes Oel. — Eine Verbrennung von der reinen Substanz ergab die folgenden Daten:

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C	90,10	89,97	90,00 %
H	7,16	7,59	7,14 „.

Gewonnen wurde dieser Aether, indem ein Gemisch von Acetonchloroformäther, Aluminiumchlorid und Benzol (letzteres im grossen Ueberschuss gegeben) 4 Tage am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die Verarbeitung des Kolbeninhaltes war die gewöhnliche. Beim Fractioniren des mit Wasserdampf übergetriebenen, über Chlorcalcium getrockneten Oeles ging der grösste Theil zwischen 256°—261° über und zwar als reine, chlorfreie Substanz, was durch Verbrennung der bei 256° siedenden Fraction bewiesen wurde.

Die Ausbeuten an dem neuen Aether waren gering.

II. Unter dem Einflusse von alkoholischer Kalilauge; Darstellung einer Verbindung der Formel $C_{10}H_{17}Cl_3O_3$.

Kocht man Acetonchloroformäther am Rückflusskühler mit alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth; überdies ersieht man an der Abscheidung von Chlorkalium, dass die vereinten Substanzen auf einander einwirken. Nach dreitägigem Erhitzen wurde das Reactionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Wasserdämpfen überdestillirt, dabei wurde ein schweres, wohlriechendes Oel gewonnen, welches in Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der fractionirten Destillation des Oeles ging der grösste Theil bei 166° (uncorr.) als einheitliche Substanz über. Die Analysen der so gewonnenen Verbindung führen zu der Formel $C_{10}H_{17}Cl_3O_3$:

	Gefunden:	Berechnet:
C	41,09	41,24 %
H	5,73	5,84 „
Cl	36,40	36,53 „.

Auf Grund der weiter unten folgenden Verarbeitung sprechen wir den vorliegenden Körper als tertiären Aether-isobutyrtrichlorid-isobuttersäureäthylester an und erklären uns seine Entstehung nach folgender Gleichung:

$$(Cl_3C)(H_3C)_2C-O-C(CH_3)_2CH_2)_2CCl_3 + 3KOH + C_2H_5OH = (Cl_3C)(H_3C)_2C-O-C(CH_3)_2(CO_2 . C_2H_5) + 2H_2O.$$

Die Beständigkeit der einen Säuretrichloridgruppe erscheint allerdings sehr wunderbar; dass dieselbe aber vorhanden ist, mag daraus ersehen werden, dass sich der Ester mit wässriger Kalilauge ohne Chlorabspaltung verseifen lässt. Diese Verseifung wurde in einem Rohr vorgenommen und war nach mehrstündigem Erhitzen beendigt. Nach Uebersäuerung des Röhreninhaltes wurde die freie Säure durch Aetherauszug schliesslich in Form einer öligen Flüssigkeit gewonnen. Das daraus dargestellte Kaliumsalz entspricht der Formel

$$(Cl_3C)(H_3C)_2C-O-C(CH_3)_2CO_2K,$$

denn es wurden gefunden 13,23 % K, berechnet 12,93 % K. — Es kann somit wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem obigen Ester die tertiäre Aether-isobuttersäuretrichlorid-isobuttersäure $(Cl_3C)(H_3C)_2C-O-C(CH_3)_2CO_2H$ zu Grunde liegt.

Freiburg i. B., im März 1890.

LVIII. Beitrag zur Kenntniss der Stereochemie von Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe[1]);

von

C. Willgerodt.

Bereits im Jahre 1888 habe ich in einer vorläufigen Mittheilung über Hydrazine[2]) stereochemische Formeln für Stick-

---

[1]) Diese Mittheilung übersandte ich der Redaction der Ber. d. d. chem. Gesellschaft zu Berlin; sie ist am 19. März daselbst eingegangen. Am 13. April erhielt ich meine Abhandlung mit dem Bemerken zurück, dass dieselbe nach Ansicht der Publicationscommission zur Aufnahme in die „Berichte" nicht geeignet ist.

Wiederum musste ich also erfahren:

es giebt noch eine Publicationscommission der „Berichte" in Berlin!

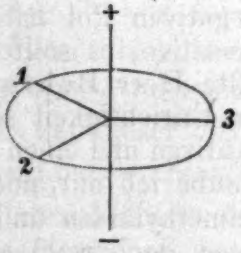
Unverändert ist das Manuscript meiner Arbeit in meine Hände zurückgegangen, und so soll es denn auch, mit der ihm zu Theil gewordenen Kritik, gedruckt werden, als ein Document der Weisheit und Gerechtigkeit, der Einsicht und Urtheilsfähigkeit der hochverehrlichen Publicationscommission der „Berichte" des Jahres 1890. Willgerodt.

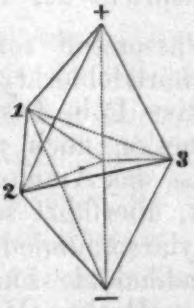
[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 449.

stoff und Stickstoffverbindungen auf Grund der Hypothese aufgestellt, dass das Stickstoffatom inmitten eines Doppeltetraëders ruht, und dass seine 5 Valenzen nach den Ecken desselben gerichtet sind. — Dass dieses Kraftdoppeltetraëder in verschiedenen Verbindungen verschieden sein muss und durch die Componenten derselben bedingt sein wird, ist selbstverständlich. Specialconfigurationen für einzelne Verbindungen zu geben, die den wahren Ausdruck derselben repräsentiren, vermögen wir bislang nicht.

Zu der Publication des Herrn Robert Behrend[1]) über denselben Gegenstand bemerke ich zunächst, dass die von demselben bildlich angedeuteten Raumformeln des Ammoniaks und seiner Derivate auf der ersten Hälfte von S. 455 seiner Abhandlung mit den meinigen identisch sind.

Mag Herr Behrend „über von vornherein festliegende Affinitätspunkte oder Affinitätsrichtungen eine Annahme machen oder nicht“: die Lage von 5 einfachen oder einfachen und zusammengesetzten Radikalen in den Configurationen angedeuteter Verbindungen fällt stets zusammen mit den 5 Eckpunkten irgend eines Doppeltetraëders. Zeichnet man eine der drei ersten von Behrend gegebenen Figuren, wie es bis jetzt üblich ist, aus, so erhält man das von mir zuerst aufgestellte Stickstoffdoppeltetraëder als Grundlage der Verbindungen:





Da Herr Behrend die Arbeit der Herren Hantzsch und Werner in seiner Publication erwähnt, so kann ihm meine oben erwähnte Mittheilung kaum unbekannt geblieben sein. Die Begründung der Nichtberücksichtigung meiner Schrift muss ich selbstverständlich Hrn. Behrend überlassen.

Weiter bemerke ich zu der Veröffentlichung des Herrn Behrend: Betrachtet man das von mir configurirte Salmiakmolekül (S. 451 a. a. O.), so liegt der Gedanke nahe, anzunehmen, dass das Ammoniak einen positiven und einen negativen Pol besitzt, und dass sich bei der Salmiakbildung das

[1]) Ber. 23, 454.

Chlor an den positiven, das Wasserstoffatom der Salzsäure an den negativen Pol anlagert. — Dieser Gedanke ist zuerst von Herrn Behrend ausgesprochen und speculativ, besonders zur Erklärung isomerer Oxime, herangezogen worden.

Ich behaupte nun, dass diese Behrend'sche Annahme unrichtig ist und beweise diese Behauptung folgendermaassen: In analogen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe liegen analoge Configurationen und analoge (nicht gleiche) Verhältnisse vor. — Der Phosphorwasserstoff PH_3 etc. muss somit consequenter Weise nach Behrend einen positiven und einen negativen Pol besitzen, das Jodphosphonium muss der Formel $PH_3{}^{(+)J}_{(-)H}$ sein. Auf die Motivirung dieser Anschauung muss ich verzichten, dieselbe ist uns Herr Behrend schuldig. Wunderbar ist es nun aber, dass in den bekannten Grundlagen der Arsonium- und Stiboniumverbindungen keine zwei positive Pole entwickelt werden, steigert sich doch der positive Charakter dieser Elemente mit der Zunahme des Atomgewichtes. — Setzen wir indessen voraus, die Annahme von Behrend sei richtig, so sind wir zu der Schlussfolgerung gezwungen: im Phosphortrichlorid und analogen Verbindungen, die noch zwei Halogenatome aufzunehmen vermögen, befinden sich zwei positive Pole; das Phosphorpentachlorid entspricht der Formel $PCl_3{}^{(+)Cl}_{(+)Cl}$. Da nun aber der Phosphorwasserstoff schon einen negativen Pol hat, so kann das Phosphortrichlorid keine zwei positive, es sollte vielmehr zwei negative Pole besitzen. — Sollte Herr Behrend durch diese Deduction noch nicht von der Unrichtigkeit seiner Annahme, dass das Ammoniak einen positiven und einen negativen Pol besitzt, überführt sein, dann erlaube ich mir, noch auf das Tetramethylarsoniumjodid, das Pentamethylarsen und die Trimethylarsindihaloïde hinzuweisen, denen doch wohl auf Grund der Behrend'schen Hypothese die Formeln

$$As(CH_3)_3{}^{(+)J}_{(-)CH_3}, \qquad As(CH_3)_3{}^{(-)CH_3}_{(-)CH_3}, \qquad As(CH_3)_3{}^{(+)Cl}_{(+)Cl}$$

zukommen müssten.

Mit dem Beweise dafür, dass das Hydroxylamin keinen positiven und negativen Pol besitzt, werden Behrend's Betrachtungen über isomere Oxime bedeutungslos.

Freiburg i. B., im März 1890.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

55. Untersuchung der Leinölsäure;

von

Alexander Reformatzky.

Im 19. Band des Journ. der russ. chem. Ges. (S. 299) habe ich eine vorläufige Mittheilung über einige Resultate, die ich bei der Untersuchung der Leinölsäure erhalten habe, publicirt. Jetzt sind diese Untersuchungen beendigt und darum gebe ich in der gegenwärtigen Abhandlung über dieselben ausführlichen Bericht. Doch will ich, um den Anlass und die Aufgaben meiner Untersuchung klar zu stellen, einen flüchtigen Ueberblick über die Arbeiten anderer Chemiker, welche sich mit dieser Frage befasst haben, vorausschicken.

Laurent[1]) war der erste, welcher darauf hinwies (1837), dass im Leinöl sich eine flüssige, mit der Oleïnsäure nicht identische, Säure befindet. Doch nach dem Feststellen dieser Thatsache hat dieser Chemiker die Natur dieser Säure nicht näher bestimmt. — Einige Versuche in dieser Richtung finden wir (im Jahre 1838) in den Arbeiten von Pelouze und Boudet[2]), Liebig[3]) und Bromeis[4]), welche nur die qualitative Seite der Frage und auch diese nur oberflächlich untersucht haben. — Endlich, im Jahre 1844 erschien die Arbeit von Sack[5]), die mit allem Rechte die erste genaue Untersuchung der Leinölsäure zu nennen ist. Derselbe glaubte schon die Zusammensetzung der Leinölsäure durch die Formel $C_{23}H_{39}O_3$ ausdrücken zu können.[6])

---

[1]) Ann. Chim. **63**, 150.
[2]) Das. **69**, 43—51.
[3]) Ann. Chem. **33**, 113.
[4]) Das. **35**, 110.
[5]) Das. **51**, 213—230.
[6]) Diese, sowie alle folgenden älteren Formeln sind in die jetzige chemische Sprache übersetzt worden.

Nach Hinweis auf die Arbeiten von Anderson[1]), Lefort[2]) und Rowney[3]), erwähne ich besonders die von Schüler[4]) (1857), welche die sorgfältigste Untersuchung der Leinölsäure darstellt. Schüler lehrte die Gewinnung der Leinölsäure in reinem Zustande kennen: diese Methode, welche sich auf die Löslichkeit des Calcium- und Baryumsalzes in Aether gründet, wurde von allen nachfolgenden Forschern, und auch von uns benutzt, deshalb ist sie unten ausführlich beschrieben. Auf Grund seiner Analysen, sowohl der Säure selbst, als auch einiger ihrer Salze, gab Schüler der Leinölsäure die Formel $C_{16}H_{28}O_2$, welche auch bis in die letzte Zeit angenommen wurde.

Oudemans[5]) und Mulder[6]), von denen der erste hauptsächlich die Salze der Leinölsäure, der zweite deren Oxydationsprodukte untersuchte, bestätigten die Formel von Schüler, während Süssengouth[7]), welcher mit Mulder gleichzeitig arbeitete, sich auf die Analysen des Zinksalzes und des Bromproduktes der Leinölsäure stützend, ihre Zusammensetzung durch die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ ausdrückte. Diese neuesten Arbeiten werde ich weiter unten besprechen.

Bei unserer Untersuchung hatten wir im Auge, einmal die Leinölsäure in reinem Zustande zu erhalten und sodann das chemische Verhalten der Leinölsäure bei der Reduction und der Oxydation zu erforschen. Ein besonderes Interesse beansprucht die Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung: eine Methode, die für die einbasischen Säuren von Hrn. Prof. A. Saytzeff ausgearbeitet und von ihm mit Erfolg bei der Oxydation der Oel- und Elaïdinsäure angewendet wurde.[8])

Hierbei erleiden die ungesättigten Säuren keine Spaltung, sondern sie geben Oxysäuren, oder in einigen Fällen deren

---

[1]) Ann. Chim. **21**, 392.

[2]) Jahresber. f. Chem. **1852**, 523. [3]) Das. **1855**, 531—533.

[4]) Ann Chem. **101**, 252—256.

[5]) Gmelin, Handb. der organ. Chem. S. 1228—1230.

[6]) Jahresber. f. Chem. **1865**, 323—326 und „Die Chemie der austrocknenden Oele“ . . . . 1867. Berlin.

[7]) Z. Ch. **1865**, 563.

[8]) Dies. Journ. [2] **39**, 346.

Derivate, mit der nämlichen Anzahl Kohlenstoffatome. Ausserdem wird hier noch eine solche Regelmässigkeit beobachtet, dass die ungesättigten Säuren bei einer ähnlichen Oxydation, wenigstens in der ersten Reactionsphase, soviel Hydroxylgruppenpaare, wie doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorhanden sind, addiren.

I. Darstellung und Zusammensetzung der Leinölsäure.

Die Darstellung der Leinölsäure wurde zunächst nach der Schüler'schen Methode[1]) ausgeführt. Frisches, kalt abgepresstes Leinöl wurde unter ca. 5stündigem Kochen mit Aetznatron verseift; die gelbliche, einen unangenehmen Oelgeruch besitzende Natronseife wurde mit den Händen abgepresst und unter Erwärmen in einer grossen Menge Wasser aufgelöst. Aus dieser Lösung wurde sie unter Kochen durch Kochsalz ausgeschieden und nach dem Abkühlen zur Trennung von Mutterlauge auf einen Trichter ohne Filter gebracht. Nach einiger Zeit trocknete die Seife aus und wurde körnig; nun wurde sie wiederum in Wasser aufgelöst und vollständig mit Chlorcalcium gefällt.[2]) Die Kalkseife stellte, unter beständigem Umrühren durchgekocht, feste Klümpchen dar. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, in den Händen zerkleinert und, auf Trichtern ohne Filter getrocknet, zu einem Pulver zerrieben. Die pulverige Substanz wurde in mehrere grosse Flaschen gebracht und einige Mal mit gewöhnlichem Aether ausgezogen. Bei dieser Behandlung wurde vorausgesetzt, dass der Aether nur den leinölsauren Kalk extrahirt, während die Kalksalze der anderen Säuren in Aether unlöslich sind. — Die ätherischen Auszüge wurden sodann in der Kälte mit schwachem Chlorwasserstoff zersetzt, wobei die frei gewordene Säure im Aether sich auflöste, danach wurde der Aether ab-

[1]) Ann. Chem. **101**, 252—256.

[2]) Zuerst versuchten wir eine partielle Fällung mit Chlorcalcium zu bewirken, in der Absicht, auf solche Weise andere Säuren, wie Palmitinsäure, Oleïnsäure, auszuscheiden. Doch misslang dieser Versuch, da die erhaltene Kalkseife in diesem Falle eine gallertartige, schleimige Masse war, die weder durch Decantation noch durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt werden konnte.

destillirt, und die rückständige Säure behufs Entfernung des etwa beigemengten Chlorwasserstoffs, mit heissem Wasser ausgewaschen und in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gesammelt.

Die in dieser Weise erhaltene Leinölsäure wurde sodann der Analyse unterworfen. Vor der Analyse wurde eine geringe Portion derselben durch ein trocknes Filter in Kohlensäureatmosphäre in den Exsiccator, wo sich Schwefelsäure, Kalk und Eisenvitriol befanden, filtrirt und daselbst lange Zeit aufbewahrt; die Luft wurde aus dem Exsiccator täglich wiederholt ausgepumpt. Dieselben Vorsichtsmaassregeln wurden auch in allen folgenden Fällen angewandt.

1. 0,1200 Grm. der Subst. gaben 0,3275 Grm. CO_2 u. 0,1245 Grm. H_2O.
2. 0,1455 Grm. der Subst. gaben 0,3975 Grm. CO_2 u. 0,1470 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	$C_{16}H_{22}O_2$:	$C_{16}H_{30}O_2$:	$C_{18}H_{32}O_2$:
C	74,43	74,51	76,19	75,59	77,14 %
H	11,52	11,23	11,11	11,81	11,43 „ .

Da die erhaltenen Zahlen mit den berechneten nicht übereinstimmten, d. h. die Säure sich augenscheinlich theilweise schon oxydirt hatte, so versuchten wir dieselbe mittelst des Baryumsalzes zu reinigen. Zu diesem Zwecke wurde die Leinölsäure mit wässrigem Ammoniak gesättigt und mit einer Chlorbaryumlösung gefällt. Die gelbliche Barytseife war nach dem Erkalten fest, sie wurde in ein Pulver verwandelt, in Aether aufgelöst, und die ätherische Lösung kalt mit schwacher Salzsäure zersetzt; der Aether wurde von der frei gemachten Säure in einem Kohlensäurestrom abdestillirt, und die Säure nach Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmassregeln der Analyse unterworfen.

1. 0,1155 Grm. der Subst. gaben 0,3230 Grm. CO_2 u. 0,1240 Grm. H_2O.
2. 0,1280 Grm. der Subst. gaben 0,3575 Grm. CO_2 u. 0,1360 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	$C_{16}H_{28}O_2$:	$C_{16}H_{30}O_2$:	$C_{18}H_{32}O_2$:
C	76,26	76,17	76,19	75,59	77,14 %
H	11,92	11,80	11,11	11,81	11,43 „ .

Somit haben wir wieder die gewünschte Uebereinstimmung der erhaltenen und berechneten Zahlen nicht erhalten, obgleich augenscheinlich die Säure reiner geworden ist.

In der Hoffnung, eine noch grössere Reinheit zu erzielen, unterwarfen wir diese Säure der Destillation im Vacuum und erhielten hierbei ein blassgelbliches, sehr bewegliches Product ohne Geruch, welches bei 292° (100 Mm. Druck) gut überdestillirte; die Analyse gab folgende Resultate:

1. 0,1090 Grm. der Subst. gaben 0,2875 Grm. CO_2 u. 0,1135 Grm. H_2O.
2. 0,1055 Grm. der Subst. gaben 0,2780 Grm. CO_2 u. 0,1080 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2$:
C	71,93	71,86	77,14 %
H	11,57	11,37	11,43 „.

Die erhaltenen Zahlen zeigten uns, dass das analysirte Produkt sich schon ganz von dem erwarteten entfernt hatte. Was bei unserer Destillation vorgegangen ist, können wir bis jetzt nicht sagen.

Einen ähnlichen Versuch haben B. Norton und H. Richardson[1]) angeführt; sie haben unter fast gleichen Bedingungen ein anderes Produkt, dessen Zusammensetzung sie durch die Formel $C_{20}H_{36}O_2$ ausdrücken, erhalten. — Hazura und Grüssner[2]) erhielten bei einer ähnlichen Destillation ein ebenfalls, sowohl von dem unseren, wie von dem der oben erwähnten Chemiker verschiedenes Produkt.

Jetzt kamen wir auf den Gedanken, ob nicht vielleicht die verschiedenen Resultate von der Natur des Oeles abhängig waren, darum wurde gewöhnliches, im Handel vorkommendes Leinöl verarbeitet (das frühere war von uns selbst aus Leinsamen abgepresst), und zwar erhielten wir aus demselben Leinölsäure durch Ausfrieren; die in Wasser aufgelöste Natronseife wurde mit schwacher Schwefelsäure zersetzt und das erhaltene Oel kalt gestellt. Die sich dabei abscheidenden festen Produkte wurden einige Mal abfiltrirt, und die danach zurückgebliebene Säure in obiger Weise vermittelst des Baryumsalzes gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Direct der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unterworfen[3]), gab sie viel Dioxystearinsäure, d. h. sie enthielt augenscheinlich noch viel Oelsäure. Einen ferneren Versuch der Reinigung

[1]) Ber. **20**, Ref. 570. [2]) Das. **21**, Ref. 436.

[3]) Die Oxydation wurde hier ganz ebenso, wie unten beschrieben ist, geleitet.

dieser Portionen unternahmen wir nicht, da wir einen anderen Weg, reine Leinölsäure zu bereiten, nämlich aus dem Aethyläther derselben, in nachstehender Weise fanden.

Aethyläther der Leinölsäure.

325 Grm. Leinölsäure wurden in dem gleichen Vol. Alkohol aufgelöst und, unter Abkühlen mit Eiswasser, mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. — Gegen Ende der Reaction wurde der Inhalt schwarz. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das Produkt merklich heller. Das Gewicht desselben betrug 335 Grm.

Um die dem Aether beigemengte Chlorwasserstoffsäure und die in Reaction nicht eingegangene Leinölsäure völlig zu entfernen, suchten wir das Produkt mit Alkalilösung auszuwaschen, doch dieses gelang sogar bei Gegenwart von Aether nicht, da in beiden Fällen eine sich nicht absetzende Emulsion resultirte. In Folge dessen wandten wir uns zum wiederholten Auswaschen des Produktes mit 80procent. Alkohol[1]): dadurch wurde wirklich ein Theil der nicht in Reaction gegangenen Leinölsäure ausgezogen. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde das Produkt nochmals mit Wasser ausgewaschen und hierauf der Destillation im Vacuum unterworfen. Die Destillation erwies sich möglich nur bei Gegenwart von Talk und von gläsernen Capillaren, da ohne diese Maassregel das Sieden stossweise vor sich ging. So destillirte das Produkt unter 180 Mm. Druck bei 270°—275° über und war fast farblos, nur in einer grossen Schicht leicht gelblich.

Dieser Aether ist sehr leicht beweglich und fluorescirt ein wenig; der Geruch ist anfangs ätzend, dann schwach und ziemlich angenehm; das spec. Gewicht des Aethers bei 20°, auf Wasser bei 4° bezogen, ist 0,8865.

Ein Theil dieses Produktes wurde in den Exsiccator über H_2SO_4, Kalk und Eisenvitriol gestellt (die Luft wurde aus dem Exsiccator ausgepumpt); nach einiger Zeit wurde es analysirt.

1. 0,1125 Grm. der Subst. gaben 0,3210 Grm. CO_2 u. 0,1265 Grm. H_2O.
2. 0,1210 Grm. der Subst. gaben 0,3455 Grm. CO_2 u. 0,1345 Grm. H_2O.
3. 0,1175 Grm. der Subst. gaben 0,3320 Grm. CO_2 u. 0,1250 Grm. H_2O.

[1]) In 80procent. Alkohol ist der Aether fast unlöslich, während er sich in 95procent. Alkohol auflöst.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{17}H_{31}COOC_2H_5$:
C	77,81	77,87	77,06	77,92 %
H	12,58	12,35	11,91	11,68 „.

Es erwies sich, dass der besagte Aether eine sehr constante Verbindung darstellt; so z. B. änderte sich sein spec. Gewicht nicht nach wiederholter Destillation; durch Einwirkung von Chamäleonlösung erlitt er keine Oxydation. Doch sei erwähnt, dass derselbe unter Einfluss der atmosphärischen Luft, obgleich schwer, aber doch eine Veränderung erleidet: nämlich nach langem Aufbewahren des Aethers im Exsiccator, aus dem die Luft nicht ausgepumpt war, konnten wir auf Grund folgender Analysen die Oxydation desselben constatiren:

1. 0,1260 Grm. der Subst. gaben 0,3530 Grm. CO_2 u. 0,1350 Grm. H_2O.
2. 0,1295 Grm. der Subst. gaben 0,3625 Grm. CO_2 u. 0,1360 Grm. H_2O.
3. 0,1200 Grm. der Subst. gaben 0,3310 Grm. CO_2 u. 0,1260 Grm. H_2O.
4. 0,1200 Grm. der Subst. gaben 0,3300 Grm. CO_2 u. 0,1250 Grm. H_2O.

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C_{17}H_{31}COOC_2H_5$:
C	76,40	76,34	75,22	75,00	77,92 %
H	11,90	11,67	11,66	11,57	11,68 „.

Bei der Einwirkung von Brom auf den Aether schied sich ein festes Produkt vom Schmelzpunkt 178°, wahrscheinlich ein Hexa-Bromid, ab; ausserdem ein ölartiges Produkt.

Die alkoholische Lösung dieses Aethers wurde in einem Kolben mit Rückflusskühler 3 Stunden lang mit Kali erhitzt. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt; danach wurde der Inhalt in Wasser aufgelöst, und zu der Auflösung zuerst Aether und dann verdünnte Schwefelsäure hinzugegossen. Die ätherische Lösung der Säure hinterliess ein bräunliches, sehr bewegliches und geruchloses Oel, welches über H_2SO_4, Kalk und Eisenvitriol im Exsiccator, aus welchem die Luft öfters ausgepumpt wurde, sich immer heller färbte. Nach 8tägigem Stehen wurde die Säure analysirt.

1. 0,1250 Grm. der Subst. gaben 0,3505 Grm. CO_2 u. 0,1290 Grm. H_2O.
2. 0,1325 Grm. der Subst. gaben 0,3710 Grm. CO_2 u. 0,1960 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2$:
C	76,47	76,36	77,14 %
H	11,46	11,40	11,43 „.

Die angeführten Analysen der Leinölsäure führen zu der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$.

In dem Zustande, wie wir die Leinölsäure hatten, stellte sie eine ziemlich bewegliche, kaum gelblich gefärbte, fast völlig geruchlose Flüssigkeit dar; der Geschmack ist zuerst angenehm, dann aber ätzend. In Wasser ist sie unlöslich; sie löst sich in Aether, schwerer in Alkohol. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich rasch, wobei sie eine dickliche Consistenz annimmt und sich bräunt.

Um über den Grad der Sättigung der Säure mit grösserer Zuverlässigkeit ein Urtheil zu gewinnen, benutzten wir zuerst die von P. Bulitsch[1]) modificirte Methode von Hübl[2]), welche auf die Verwandlung der ungesättigten Verbindung in die gesättigte durch Hinzutreten von Chlor (in unseren Versuchen Brom) und Jod gegründet ist. Die hierbei erhaltenen Resultate waren folgende.

1. Zu 0,1760 Grm. Leinölsäure wurden 30 Ccm. alkoholischer Quecksilberbromidlösung und Jod vom Titer 0,0215 Grm. hinzugesetzt; nach 20 Stunden wurden zum Zurücktitriren 28,1 Ccm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (vom Titer 0,01214 Grm.) verbraucht. Folglich waren im Ganzen 0,303866 Grm. Jod addirt worden.

2. Zu 0,1515 Grm. Leinölsäure wurden 30 Ccm. einer alkoholischen Quecksilberbromidlösung und Jod (Titer 0,021245 Grm.) hinzugefügt; nach 23 Stunden wurden zum Zurücktitriren 30 Ccm. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Titer 0,01214 Grm.) verbraucht. Folglich sind im Ganzen 0,27315 Grm. Jod addirt worden.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2J_4$:
J	172,65	180,30	181,48 %

Berechnet man hieraus das Molekulargewicht der Verbindung, so findet man:

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2$:
J	294	281	280.

Die angeführten Zahlen deuten darauf hin, dass die analysirte Säure am meisten sich einer ungesättigten Verbindung,

---

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 82.

[2]) B. Hübl, Dinglers Polytechn. Journ. (1884), **253**, 286.

die in ihrer Constitution zwei doppelte oder eine dreifache Bindung enthält, nähert.

Von den Salzen der Leinölsäure gelang es, nur das Zinksalz, welches bei der Analyse ein völlig befriedigendes Resultat gab, zu bereiten. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen:

1. 0,2718 Grm. des entwässerten Salzes (Verlust bei dem Trocknen = 0,0312 Grm.) gaben 0,0340 Grm. ZnO.

2. 0,3200 Grm. des entwässerten Salzes (Verlust bei dem Trocknen = 0,0330 Grm.) gaben 0,0400 Grm. ZnO.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$(C_{18}H_{31}O_2)_2Zn$:
Zn	10,03	10,03	10,43 %

Dieses Salz wurde auf gewöhnliche Weise bereitet und war ein Pulver von blassgelblicher Farbe. In Wasser ist es unlöslich, doch löst es sich in Alkohol auf; aus der siedenden alkoholischen Lösung krystallisirt es in Form von Warzen. Dasselbe unterscheidet sich von allen anderen Salzen durch seine Beständigkeit, da es sogar nach zweijährigem Stehen im Exsiccator keine Veränderung in der Zusammensetzung zeigte.

Die übrigen Salze der Leinölsäure erwiesen sich als sehr unbeständig, leicht an der Luft oxydirbar, weshalb auch die Analysen derselben nicht die erwünschten Resultate ergaben. Alle sind unkrystallinisch und, ausser den Alkalisalzen, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich.

II. Verwandlungen der Leinölsäure.

1. Addiren von Jod und Wasserstoff. Für die Bestimmung der Zusammensetzung der Leinölsäure ist dieser Versuch von grosser Wichtigkeit, da ganz verschiedene gesättigte Säuren entstehen müssen, je nach der Formel, welche die Leinölsäure besitzt: die alte, $C_{16}H_{28}O_2$, oder die neue, $C_{18}H_{32}O_2$, auf welche uns unsere Untersuchungen geführt haben. Im ersten Falle musste die Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$), im letzteren die Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$) gebildet werden.

Diese Reaction wurde anfangs durch Erwärmen der Leinölsäure mit Jodphosphor und Wasser ausgeführt; es zeigte

sich jedoch, dass dabei fast gar keine Bildung einer jodhaltigen Säure vor sich ging; darum wurde das Erhitzen der Leinölsäure mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur versucht.

30 Grm. Leinölsäure wurden mit einem doppelten Volum rauchender Jodwasserstoffsäure gemischt und in einer zugeschmolzenen Röhre 10 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Produkt enthielt sehr wenig Jod:

0,3665 Grm. der Substanz gaben 0,1204 Grm. AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2J$:
J	18,58	30,97 %.

Wegen der unvollständigen Reaction wurde das Produkt mit einer neuen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure erhitzt, wobei ein jodreicherer Körper entstand.

1. 0,3570 Grm. der Substanz gaben 0,1788 Grm. AgJ.
2. 0,3350 Grm. der Substanz gaben 0,1658 Grm. AgJ.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{35}O_2J$:
J	26,35	26,95	30,97 %.

Nach nochmaligem Erhitzen dieses Produktes mit Jodwasserstoff erhielten wir eine Substanz mit einem dem theoretischen sehr nahen Jodgehalt:

0,2860 Grm. der Substanz gaben 0,1628 Grm. AgJ.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2J$:
J	30,76	30,87 %.

Dieselbe stellte eine dunkle, wenig bewegliche Flüssigkeit dar.

Wenn wir in dem erhaltenen Jodprodukt wirklich die Jodstearinsäure haben, so kann die Reaction durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

1. $C_{18}H_{32}O_2 + JH = C_{18}H_{33}O_2J$;
2. $C_{18}H_{33}O_2J + JH = C_{18}H_{34}O_2 + J_2$;
3. $C_{18}H_{34}O_2 + JH = C_{18}H_{35}O_2J$.

Behufs Reduction wurde die jodhaltige Säure in einer geringen Menge Alkohol aufgelöst, mit Zinkspähnen und Chlorwasserstoff vermischt und auf dem Wasserbade einige Tage lang erhitzt, bis die auf der Flüssigkeit befindliche Oelschicht beim Erkalten zu erstarren anfing. Das feste Produkt wurde zuerst durch Kochen mit Wasser gereinigt; sodann

wurde es mit KOH verseift, die Kaliseife in der Kälte mit schwacher H_2SO_4 zersetzt, und das ausgeschiedene Produkt wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Nach diesen Manipulationen schmolz dieses Produkt bei 70° und erstarrte bei 67°, d. h. es zeigte den Erstarrungs- und den Schmelzpunkt der Stearinsäure. Zur Bestätigung wurden das Natrium- und das Silbersalz der erhaltenen Säure dargestellt und analysirt:

Natriumsalz: 0,3085 Grm. der Substanz gaben 0,0715 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Na$:
Na	7,50	7,51 %.

Silbersalz: 0,1170 Grm. der Substanz gaben 0,0320 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Ag$:
Ag	27,35	27,62 %.

Somit lassen sowohl die Jodbestimmung in der erhaltenen Säure, als auch die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Analysen des Natrium- und Silbersalzes der entsprechenden gesättigten Säure, nicht den geringsten Zweifel übrig, dass aus der Leinölsäure Stearinsäure entstanden ist. Durch diese Reactionen ergibt sich also unzweifelhaft, dass der Kohlenstoffkern der Leinölsäure aus 18 Atomen Kohlenstoff und nicht aus 16, wie dies bis jetzt angenommen wurde, besteht.

Peters[1]), welcher in dieser Beziehung gleichzeitig mit uns arbeitete, erhielt die nämlichen Resultate. Gelegentlich bemerken wir hier, dass Peters auch die Leinölsäure selbst, sowie ihr Baryumsalz analysirt hat und auf Grund dieser Daten für die Leinölsäure dieselbe Formel, welche auch wir derselben zuschreiben, d. h. $C_{18}H_{32}O_2$, aufgestellt hat.

Das Addiren von Chlorwasserstoff geschieht augenscheinlich gleichfalls nach und nach, wie auch des Jodwasserstoffs; namentlich nach einem 12stündigen Erwärmen der Leinölsäure mit einem doppelten Volum rauchenden Chlorwasserstoffs bei 150° erhielten wir ein Produkt, dessen Chlorgehalt folgender war:

1. 0,3270 Grm. der Substanz gaben 0,0951 Grm. AgCl.
2. 0,3300 Grm. der Substanz gaben 0,0913 Grm. AgCl.

---

[1]) Wien. Acad. 94, II. Abth. S. 1050—1060.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{18}H_{33}O_2Cl$:	$C_{18}H_{34}O_2Cl_2$:
Cl	7,19	7,15	11,21	20,11 %.

Dieser Versuch wurde nicht fortgesetzt.

2. Einwirkung von Brom. 10 Grm. Leinölsäure wurden in 20 Ccm. Eisessigsäure[1]) aufgelöst und auf 0° abgekühlt, dazu vorsichtig tropfenweise und unter fortwährendem Umschütteln ca. 18 Grm. Brom hinzugegossen (diese Berechnung wurde für $C_{18}H_{30}O_2Br_6$ auf Grund vorläufiger Versuche gemacht). Das Bromprodukt erschien dabei sehr rasch in Form eines gelblichen Bodensatzes. Zu Ende des Versuches war der ganze Kolbeninhalt krystallisirt (natürlich auch in Folge des Erstarrens der Essigsäure). Nachdem alles Brom hinzugefügt war, wurde diese ganze Masse mit Eisessigsäure (in einigen Fällen mit Alkohol) bei gewöhnlicher Zimmertemperatur behandelt, wodurch ein Theil des Inhaltes in Lösung überging, der andere jedoch ungelöst blieb. Dieser letztere wurde abfiltrirt und zunächst aus Eisessigsäure, sodann aus Benzol umkrystallisirt. Das auf diese Weise gereinigte Bromprodukt besass den Schmelzpunkt 177°—178° und den Erstarrungspunkt 175°; im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, wurde es analysirt:

1. 0,6485 Grm. der Substanz gaben 0,9534 Grm. AgBr.
2. 0,4475 Grm. der Substanz gaben 0,6637 Grm. AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_{18}H_{32}O_2Br_4$:	$C_{18}H_{30}O_2Br_6$:
Br	62,55	63,11	53,33	63,32 %.

Die erhaltenen Zahlen stehen augenscheinlich der sechs Atome Brom enthaltenden Verbindung am nächsten.

In das Filtrat wurde zum Entfernen der Essigsäure Wasser zugegossen, wobei sich aus der Lösung ein Oel abschied, welches mit Aether ausgezogen, nach mehrmaligem Waschen mit Wasser durch ein trockenes Filter filtrirt und im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet wurde. Die Bestimmung des Broms ergab:

---

[1]) Bei einigen parallelen Versuchen wurde diese Reaction in einer Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt, doch das Resultat war das nämliche.

0,3775 Grm. der Substanz gaben 0,3350 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2Br_2$:	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:
Br	37,96	36,19	53,33 %

Da die Analyse auf eine unvollständige Bromirung hinwies, so behandelten wir dieses Produkt aufs Neue mit Brom, wobei die Menge des letzteren wiederum auf 6 Atome Brom berechnet wurde; die Bedingungen des Versuchs waren dieselben, wie bei dem ersten Versuche; das ölige Produkt, welches resultirte, ergab folgenden Bromgehalt:

0,5070 Grm. der Substanz gaben 0,6352 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$:
Br	53,31	53,33 %

Somit scheint das Produkt eine Verbindung der Leinölsäure mit 4 Atomen Brom zu sein. Bei gewöhnlicher Temperatur war es ein schwer bewegliches Oel; beim Abkühlen jedoch erstarrte es zu einer compacten, nicht krystallinischen Masse.

Fasst man die Leinölsäure als eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, die in ihrer Constitution zwei doppelte Bindungen besitzt, auf, so erscheint die Entstehung eines vier Atome Brom enthaltenden Produktes ganz begreiflich. Was hingegen das Produkt mit 6 Atomen Brom betrifft, so muss seine Bildung aller Wahrscheinlichkeit nach so erklärt werden, dass 4 Atome Brom direct zur Leinölsäure auf Kosten der beiden doppelten Bindungen hinzutreten, während 2 Atome Brom durch Substitution zweier Wasserstoffatome eingeführt werden.

---

3. Oxydation der Leinölsäure. Die Oxydationsversuche mit Leinölsäure wurden, wie oben bemerkt, nach der von Prof. A. Saytzeff ausgearbeiteten Methode, d. h. durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung ausgeführt. Das endgültige Ergebniss zahlreicher Versuche war, dass der normale Gang der Oxydation durch einen Ueberschuss des Oxydationsmittels, sodann durch überschüssiges Alkali beeinträchtigt wird; endlich hat die Concentration der Lösungen grossen Einfluss. Schwächere Lösungen erscheinen als die für den normalen Gang der Oxydation günstigeren.

Die beste Ausbeute wurde in den Fällen erhalten, wo auf 1 Mol. Leinölsäure ca. 1 Mol. KOH und eine der Quantität der Leinölsäure gleiche Menge Kaliumpermanganat genommen wurde.

200 Grm. Leinölsäure wurden mit 40 Grm. KOH neutralisirt, das Kaliumsalz in 12 Litern Wasser aufgelöst, und zu dieser Lösung vorsichtig unter beständigem Umrühren 200 Grm. in 8 Litern Wasser aufgelöstes Kaliumpermanganat hinzugegossen. Währenddem wurde das Gemisch mit Eiswasser abgekühlt. Die Flüssigkeit färbte sich während des Hinzufügens des $KMnO_4$ zuerst grün, danach dunkelbraun; nach einiger Zeit bemerkte man die Abscheidung von Manganhyperoxyd. Nachdem alles Kaliumpermanganat hinzugesetzt war, wurde das Gemisch bei Zimmertemperatur ungefähr 20 Stunden lang stehen gelassen. Danach wurde dasselbe bis zum Sieden erhitzt, und das abgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt; das letztere wurde mit kochendem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat durch Zusatz von H_2SO_4 nicht mehr getrübt wurde. Alle Filtrate, in einem grossen Kolben gesammelt, wurden nach dem Abkühlen mit schwacher H_2SO_4 zersetzt. Hierbei schied sich ein flockiger Niederschlag fester, in kaltem Wasser unlöslicher Oxydationsprodukte aus. — Im Filtrate konnten sich natürlich flüchtige und nicht flüchtige in kaltem Wasser lösliche Säuren befinden, weshalb dasselbe später ebenfalls untersucht wurde.

Von der Flüssigkeit abfiltrirt, hatte der Niederschlag ein ziemlich fettes Ansehen, weshalb er noch auf dem Filter mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde; bei dem Umkrystallisiren aus Alkohol schieden wir unter Anderem aus der Mutterlauge eine kleine Portion vom Schmelzp. 136°—138° aus. Vielleicht war dies Dioxystearinsäure, welche auf Kosten der etwa beigemengten Oelsäure entstanden war. In dem erhaltenen Produkte ein Gemisch von Säuren vermuthend, unterwarfen wir dasselbe einer Destillation mit Dampf und erhielten im Destillat wenig eines Oeles, in welchem sich einige Kryställchen einer unbekannten Substanz befanden. In viel kochendem Wasser löste sich das feste Oxydationsprodukt. Die Bestimmung der Schmelztemperaturen einzelner Krystallisationen zeigte, dass diese Temperaturen sehr nahe bei einander liegen, aber auch, dass die Substanz nicht rein genug war,

weshalb dieselbe nochmals aus Eisessig umkrystallisirt und mit Aether ausgewaschen wurde. Auf solche Weise gereinigt, besass das Produkt den Schmelzp. 160°—170°. Im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, wurde das Produkt analysirt.

0,1770 Grm. der Subst. gaben 0,3970 Grm. CO_2 u. 0,1925 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$:
C	60,99	62,07 %
H	12,05	10,43 „

Ein solches Abweichen der durch die Analyse ermittelten von den theoretisch zu vermuthenden Zahlen zeigte die Unreinheit des Produktes, weshalb es noch durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Hierbei wurden, nach dem Grade der Löslichkeit, zwei Portionen erhalten:

A) Schmelzp. 159°—161° und Erstarrungstemp. 152°—147°.

B) Schmelzp. 202°.

Die am meisten in Alkohol lösliche Portion A war sehr gross, während B unbedeutend war.

Die Portion A, im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet, wurde analysirt, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

1. 0,1690 Grm. der Subst. gaben 0,3870 Grm. CO_2 u. 0,1680 Grm. H_2O.
2. 0,1245 Grm. der Subst. gaben 0,2835 Grm. CO_2 u. 0,1235 Grm. H_2O.
3. 0,1235 Grm. der Subst. gaben 0,2820 Grm. CO_2 u. 0,1205 Grm. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	3.	$C_{18}H_{36}O_6$:	$C_{18}H_{36}O_8$:
C	62,45	62,10	62,27	62,07	56,84 %
H	11,04	11,02	10,84	10,34	9,47 „.

Augenscheinlich sind die erhaltenen Zahlen den für die Tetraoxystearinsäure berechneten am nächsten.

Zur weiteren Bestätigung bereiteten wir das Natron- und das Silbersalz dieses Produktes. Vor der Analyse wurden die Salze sorgfältig im Exsiccator getrocknet und das Natronsalz ausserdem noch auf dem Wasserbade bis zu constantem Gewichte erwärmt.

Natronsalz: 1. 0,2870 Grm. der Subst. gaben 0,0565 Grm. Na_2SO_4.
2. 0,3910 Grm. der Subst. gaben 0,0750 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{18}H_{35}O_6Na$:
Na	6,38	6,21	6,21 %.

Silbersalz: 0,1855 Grm. der Substanz gaben 0,0430 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{33}O_2Ag$:
Ag	23,18	23,73 %.

Schliesslich wurde die Tetraoxystearinsäure durch Erhitzen mit Jodphosphor und Wasser in Jodstearinsäure übergeführt, und diese letztere unterwarfen wir der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Zn und HCl). Das feste Produkt (ca. 4 Grm. aus 5 Grm.) schmolz bei 69°—71° und erstarrte bei 71°—69°; es war also zweifelsohne Stearinsäure. Diese wurde ausserdem in ihr Natron- und Silbersalz umgewandelt.

Natronsalz: 0,1900 Grm. der Substanz gaben 0,1135 Grm. Na_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Na$:
Na	7,50	7,51 %.

Silbersalz: 0,3460 Grm. der Substanz gaben 0,0955 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_2Ag$:
Ag	27,60	27,62 %.

Die Portion B untersuchten wir als eine sehr geringe nicht, sondern fügten sie zu einer gleichen, bei 203°—205° schmelzenden Portion, welche bei der Untersuchung des oben erwähnten Filtrats erhalten wurde.

Um die in jenem Filtrate möglicherweise vorhandenen flüchtigen Produkte zu trennen, wurden etwa $^2/_3$ desselben abdestillirt, wonach die flüchtigen und nicht flüchtigen Produkte besonders untersucht wurden.

Untersuchung der flüchtigen Produkte. Das Destillat wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt und bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, in der Kälte mit verdünnter H_2SO_4 zersetzt und der Destillation mit Wasser unterworfen. Das Destillat enthielt einige Tropfen eines Oeles von schwachem Geruch. Das Behandeln des Destillates mit Ag_2CO_3 zeigte, dass wahrscheinlich fast nur Ameisensäure vorhanden war.

Untersuchung der nicht flüchtigen Produkte. Aus dem Retortenrückstande schied sich nach dem Abkühlen ein weisser, pulveriger Niederschlag ab. Mit Aether ausgewaschen wurde der Niederschlag mehrmals zuerst aus Wasser, dann

aus Alkohol umkrystallisirt, wobei zwei Portionen von verschiedenen Schmelzpunkten erhalten wurden: 1. Schmelzpunkt 175°—175,5° und Erstarrungspunkt 165°—161° und 2. Schmelzpunkt 203°—205° und Erstarrungspunkt 186°—182°. Diese Portionen wurden analysirt.

Erste Portion:

1. 0,2250 Grm. der Subst. gaben 0,5140 Grm. CO_2 u. 0,2130 Grm. H_2O.
2. 0,1770 Grm. der Subst. gaben 0,4025 Grm. CO_2 u. 0,1645 Grm. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$:
	1.	2.	
C	62,30	62,02	62,07 %
H	10,51	10,32	10,34 „

Die erhaltenen Resultate weisen deutlich darauf hin, dass Tetraoxystearinsäure vorlag.

Zweite Portion[1]:

Dieselbe wurde in ihrem Kalium- und Natriumsalze analysirt.

Das Natriumsalz, auf gewöhnliche Weise bereitet, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1755 Grm. der Substanz gaben 0,0245 Grm. Na_2SO_4:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_6Na$:
Na	6,55	6,21 %.

Das Kaliumsalz wurde durch Titriren der Säure mit alkoholischem KOH bereitet. Die Resultate des Titrirens waren folgende:

0,1245 Grm. Säure verlangten zu ihrer Sättigung 2,1 Ccm. Aetzkalilösung des Titers 0,00915 Grm., dem Gewichte nach = 0,019215 Grm. KOH.

	Gefunden:	Berechnet für	
		$C_{18}H_{36}O_6$:	$C_{18}H_{36}O_8$:
KOH	15,43	16,08	14,72 %.

Berechnet man hieraus das Molekulargewicht der Verbindung, so findet man:

Gefunden:	Berechnet für	
	$C_{18}H_{36}O_6$:	$C_{18}H_{36}O_8$:
362	348	380.

Das abgedampfte und getrocknete Kaliumsalz gab beim Verbrennen folgende Resultate:

[1]) Hierzu wurde auch die oben erwähnte Portion B hinzugefügt.

0,1075 Grm. der Substanz gaben 0,0245 Grm. K_2SO_4.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_6K$:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_8K$:
K	10,21	10,10	9,33 %

Somit weist auch die zweite Portion darauf hin, dass sie aus Tetraoxystearinsäure besteht. — Was die erhöhte Schmelztemperatur dieser Portionen betrifft, so muss dieselbe wahrscheinlich dem Vorhandensein von Anhydridsubstanzen oder anderen Beimengungen, welche auch in den Daten einiger Analysen zu bemerken waren, zugeschrieben werden.

Das nach der Abscheidung des eben untersuchten weissen pulverigen Niederschlags zurückgebliebene Filtrat wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt und bis zur Trockne eingedampft. Das Natriumsalz wurde mit Alkohol ausgezogen, das aus alkoholischer Lösung erhaltene Salz in Wasser aufgelöst, mit $(CH_3COO)_2Pb$ gefällt, wodurch aus der Lösung sich ein hellgelbes Bleisalz abschied. Das letztere wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Filtrat lieferte, zur Hälfte abgedampft, ein festes Produkt, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren zuerst aus Aether, dann aus Wasser in schönen Tafeln krystallisirte, bei 105° bis 107° schmolz und bei 100° erstarrte.

Die eigenthümliche Krystallisationsform und die angeführte Schmelztemperatur zeigten deutlich, dass es Azelaïnsäure ($C_9H_{12}O_4$) war.

Aus allen unseren Versuchen über die Oxydation der Leinölsäure ergiebt sich, dass als Hauptprodukt die Tetraoxystearinsäure, $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$, entsteht. Hydroxyle werden von der Leinölsäure auf Kosten ihrer zwei doppelten Bindungen aufgenommen. Ferner sind noch Azelaïnsäure und aller Wahrscheinlichkeit nach Ameisensäure gebildet worden.

Vor Abschluss dieser Arbeit sollen noch die oben erwähnten neueren Untersuchungen, welche Hazura allein oder in Gemeinschaft mit anderen Chemikern ausgeführt hat, besprochen werden.

Zuerst ist die Arbeit von Bauer und Hazura[1]), welche hauptsächlich die Oxydationsprodukte der Hanfölsäure untersuchten, zu berühren. Bei der Oxydation nach der Methode von Prof. A. Saytzeff (mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung) erhielten die Autoren drei Säuren, deren Natur sie zuerst falsch bestimmten, nämlich: 1) die „Sativinsäure" von der Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_{11}$ (Schmelzp. 160°), 2) eine Säure von der Zusammensetzung $C_{32}H_{62}O_9$ (Schmelzp. 133°) und 3) die Azelaïnsäure von der Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$. Beim Zusammenschmelzen mit KOH gab die Hanfölsäure folgende Säuren: die Myristinsäure, Essig- und Ameisensäure und in geringen Mengen Azelaïnsäure. — Beim Bromiren der Hanfölsäure erhielten die Autoren ein Tetrabromid vom Schmelzpunkt 114°—115°. — Auf Grund dieser Daten und der Analysen der Säure selbst geben Bauer und Hazura derselben die frühere Formel $C_{16}H_{28}O_2$ oder $CH_2=C=C_{14}H_{26}O_2$.

In den späteren Mittheilungen[2]) giebt Hazura diese Annahme auf und erklärt, dass die „Sativinsäure" die Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_6$ (und nicht $C_{32}H_{62}O_{11}$) besitzt und Tetraoxystearinsäure ist, da er bei deren Reduction die Stearinsäure erhalten habe.

Sodann theilt er mit: a) dass er bei der Oxydation der Leinölsäure ausser der „Sativinsäure" noch „Linusinsäure" von der Zusammensetzung $C_{18}H_{36}O_7$ (Schmelzp. 188°) und b) beim Bromiren nur ein Produkt mit 6 Br im Molekül (Schmelzp. 177°) erhalten habe. Daraus folgert Hazura die Formel $C_{18}H_{32}O_2$.

In demselben Bande der Sitzungsberichte (S. 472) finden wir in der Mittheilung von Hazura und Friedrich eine Verbesserung der Formel der „Linusinsäure" auf $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ (Schmelzp. 203°). Daselbst theilen auch die Autoren mit, dass alle ihre Bemühungen, beim Bromiren der Leinölsäure ein Tetrabromprodukt zu erhalten, ohne Erfolg blieben. Zum Schlusse sagen sie, dass erstens die Leinölsäure sich von der Hanfölsäure und von den Säuren anderer trocknender Oele unterscheide, und zweitens, dass sie „schwerlich homogen" sei.

[1]) Wien. Acad. **93**, II. Abth. S. 956—969.

[2]) Das. **94**, II. Abth. S. 798—799 (kurze Mittheil.). Das. **95**, II. Abth., S. 463—471 (ausführliche Abhandl.).

Nach dieser Mittheilung erschienen bald noch drei andere. In der ersten[1]) behauptet Hazura schon endgültig auf Grund der Bildung von „Sativin-“ und „Linusinsäure“ bei der Oxydation der Leinölsäure, dass die Leinölsäure nicht homogen sei und aus zwei Säuren: der „Linolsäure“ $C_{18}H_{32}O_2$ und der „Linolensäure“ $C_{18}H_{30}O_2$ bestehe. — Hier führt er auch unsere und Peters' Mittheilungen an, in welchen sowohl wir als auch Peters der Leinölsäure die Formel $C_{18}H_{32}O_2$ zuschreiben, und spricht folgende Erwägungen aus: falls wir Recht haben, so müsse seine „Linusinsäure“ als ein Oxydationsprodukt der „Sativinsäure“ angesehen werden und die Bildung eines Hexabromproduktes müsse mit Entwicklung von Bromwasserstoff vor sich gehen. In Folge dieser Erwägungen, sagt Hazura, habe er die „Sativinsäure“ oxydirt und habe dabei keine „Linusinsäure“ erhalten; sodann habe er die Menge des freien Bromwasserstoffs bestimmt und dieselbe nicht hinreichend im Vergleich mit der Theorie gefunden, weshalb er die Bildung desselben einer unbekannten Nebenreaction zuschreibe. Aus diesen Versuchen ergebe sich, nach Hazura, dass unser Schluss über die Zusammensetzung der Leinölsäure falsch sei.

In der zweiten Mittheilung[2]) fügt Hazura hinzu, dass er bei der Oxydation der Leinölsäure noch zwei Produkte erhalten hat: „Isolinusinsäure“ $C_{18}H_{36}O_8$ (Schmelzp. 173°—175°) und Dioxystearinsäure (Schmelzp. 130°—131°), woraus er schliesst, dass die Leinölsäure nicht aus zwei Säuren, wie er eben behauptete, sondern aus vier bestehe: der Oelsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), Linolsäure ($C_{18}H_{32}O_2$), Linolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$) und der Isolinolensäure ($C_{18}H_{30}O_2$); ausserdem sagt er, dass er ein Tetrabromprodukt erhalten habe.

Endlich in der dritten[3]) und letzten Abhandlung theilen Hazura und Grüssner ihre Untersuchungen über die Oxydation anderer trocknender Oele mit und fassen ihre Resultate in eine Tabelle zusammen:

	Auf 100 Theile fetter Säuren:			
	Hanföl:	Nussöl:	Mohnöl:	Cottonöl:
Dioxystearinsäure	4	2,5	8,5	2,3
Sativinsäure	24	25	18,5	31,5
Linusin- und Isolinusinsäure .	2,5	2	0,3	—

[1]) Wien. Acad. 95, II. Abth., S. 1050—1060.
[2]) Wien. Mon. 9, 180—207. [3]) Das. 9, 180—207.

Hieraus schliessen die Autoren, dass die ersten drei Säuren aus den Säuren: Oel-, Linol-, Linolen- und Isolinolensäure bestehen, während die vierte nur aus Oel- und Linolsäure besteht.

Wenn wir die Resultate, welche Hazura in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern erhalten hat, mit unseren Resultaten der Untersuchung der Leinölsäure vergleichen, so finden wir, dass sie in einigem Widerspruch unter einander stehen; wir haben nämlich keine „Linusin-" und „Isolinusinsäure" erhalten, obgleich wir der Temperatur nach gleiche Portionen hatten. Versuchen wir diesen Widerspruch so viel als möglich zu erklären. Liegt nicht dessen Grund in den Bedingungen der Oxydation selbst? Diese Frage hat im gegenwärtigen Falle um so mehr Bedeutung, als wir durch Variiren dieser Bedingungen bei einer unserer Oxydationen eine bei 173°—175° schmelzende Portion erhielten, welche auch bei der Analyse auf eine Hexaoxysäure hinwies. Diese Portion war, ungeachtet der für ihre Entstehung günstigen Bedingungen, in einer verhältnissmässig ganz unbedeutenden Menge und nur ein Mal bei 20 Oxydationsversuchen der Leinölsäure erhalten worden. Hier die Analyse des Kaliumsalzes dieser Portion, welches durch Titriren mit alkoholischer Aetzkalilösung bereitet wurde:

1,1535 Grm. Säure verlangten zu ihrer Sättigung 18,5 Ccm. Aetzkalilösung des Titers 0,0897 Grm., dem Gewichte nach = 0,165945 Grm. KOH.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_6$:	Berechnet für $C_{18}H_{36}O_8$:
KOH	14,55	16,08	14,72 %.
Mol.-Gew.	384	348	380.

Aus der Auflösung dieses Kaliumsalzes wurde durch die Einwirkung $AgNO_3$ auf dasselbe von ein Silbersalz erhalten, dessen Analyse folgendes ergab:

0,4040 Grm. der Substanz gaben 0,0870 Grm. Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_6Ag$:	Berechnet für $C_{18}H_{35}O_8Ag$:
A	21,53	23,73	22,17 %.

Dies sind die freilich nicht besonders sicheren Daten, welche auf eine Hexaoxysäure hinweisen.

Von selbst taucht hier die Frage auf, ob überhaupt dieses Produkt die Hexaoxysäure ist, von welcher Hazura spricht?

Ist es nicht vielleicht ein Anhydrid, welches aus zwei Molekülen Tetraoxystearinsäure entstehen konnte? Angesichts der Operationen, welchen diese Portion unterworfen wurde, ist in der Bildung eines solchen Anhydrids nichts Unmögliches zu ersehen. Um so mehr, da die folgenden Portionen mit den noch höheren Schmelztemperaturen (175°—175,5° und 203°—205°) bei der Untersuchung, wie wir gesehen haben, als dieselbe Tetraoxystearinsäure sich erwiesen. Die höhere Schmelztemperatur konnte ebenfalls von Beimengungen herrühren.

Doch nehmen wir an, die in Rede stehende Portion sei wirklich Hexaoxysäure, so erscheint die Annahme, dass sie Oxydationsprodukt unbekannter selbständiger „Linolen-“ und „Isolinolensäuren“ sei, verfrüht. Diese Portion war bei unseren Versuchen sehr gering; Hazura gleichfalls hat dieselbe in verhältnissmässig sehr unbedeutenden Mengen nicht nur bei der Oxydation der Leinölsäure, sondern auch der Säuren anderer trocknenden Oele erhalten; in einem Falle, wie man aus der oben angeführten Tabelle ersieht, erhielt er sie gar nicht. Erinnern wir uns auch noch, dass bei der Oxydation reiner Leinölsäure bei unseren Versuchen keine Spur derartiger Produkte erhalten wurde. Hieraus wäre es, wenn man die Entstehung einer Hexaoxysäure als Thatsache ansehen will, viel einfacher, dieselbe durch fernere Oxydation der Tetraoxystearinsäure, was bei irgend welchen besonderen Umständen vielleicht auch möglich ist, zu erklären. Der oben angeführte Versuch von Hazura (Oxydation der „Sativinsäure“) spricht scheinbar gegen die Möglichkeit einer solchen Annahme. Aber es ist ja auch möglich, dass die Bedingungen von Hazura's Versuch aus irgend welchen Gründen für die Oxydation ungünstig waren.

Als einen Beweis des Vorhandenseins von „Linolen-“ und „Isolinolensäure“ in der Leinölsäure sieht Hazura unter anderem die Bildung eines Hexabromproduktes an. Doch wie soll erklärt werden, dass von der „Linusin-“ und „Isolinusinsäure“ Hazura sehr geringe Mengen erhielt, während das Hexabromprodukt (wie bei uns, so auch bei Hazura) immer in sehr grossen Quantitäten erhalten wurde und das Hauptprodukt des Bromirens der Leinölsäure bildete? Hazura giebt auf diese Frage keine Erklärung; und unterdessen spricht

er zu Gunsten unserer Auffassung der Bildung des Hexabromproduktes aus der Säure $C_{18}H_{32}O_2$. Was nun die Thatsache betrifft, dass Hazura nicht in hinreichender Menge freien Bromwasserstoff, welcher in solchem Falle beim Bromiren sich bilden muss, vorfand, so wird dies wahrscheinlich dadurch erklärt, dass der freie Bromwasserstoff mit dem Ueberschusse der Leinölsäure sich verbindet und niedere Bromprodukte der Stearinsäure, welche sich auch unter den Produkten befinden, giebt.

Endlich, wenn man in der Leinölsäure das Vorhandensein einer solchen ungesättigten Verbindung wie $C_{18}H_{30}O_2$ annimmt, so erscheint die schwache Energie, welche von uns hinsichtlich der Aufnahme von Haloidwasserstoffsäuren durch dieselbe constatirt wurde, unbegreiflich.

Freilich könnte man noch die Ursache des angegebenen Widerspruchs darin suchen, dass die Zusammensetzung der Proben des Leinöls, mit denen wir (ich und Hazura) arbeiteten, verschieden sein konnte, da diese Proben von verschiedener Herkunft waren. Doch angesichts der oben angeführten Erwägungen ist dies wohl schwerlich der Fall; und hiermit ist der Schluss Hazura's in Betreff der nicht homogenen Natur der Leinölsäure noch eine offene Frage.

Die von uns ausgeführten Untersuchungen zeigen also, dass die früher für die Zusammensetzung der Leinölsäure angenommene Formel $C_{16}H_{28}O_2$ falsch ist. Die Leinölsäure ist eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$; die Annahme, dass in derselben zwei doppelte Bindungen enthalten sind, entspricht am besten den Umwandlungen der Säure.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXI. Ueber die Chlorirungsprodukte des Metaxylols;

von

Ad. Claus und **H. Burstert.**[1])

Um zu den im Kern gechlorten Derivaten des Metaxylols zu gelangen, leitet man in 200 Grm. Metaxylol, in welchen 20 Grm. Jod gelöst sind, unter sorgfältigem Kühlen Chlor ein, bis die Masse eine breiartige Consistenz angenommen hat, was etwa nach 4 Tagen der Fall ist.

(Orthoxylol nimmt das Chlor bedeutend rascher auf, wie die im hiesigen Laboratorium angestellten Parallel-Untersuchungen ergaben.)

Die Reaction ist eine sehr heftige und das Xylol erwärmt sich ziemlich stark dabei, so dass stets für gute Kühlung gesorgt werden muss: Reichlich austretende Mengen von Salzsäuregas indiciren den Vorgang der Substitution.

Nach Vollendung der Reaction wird die gechlorte Masse wiederholt mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ausgeschüttelt, um das Jod zu entfernen. Hierauf wird die nunmehr gelblich-weisse Masse mit alkoholischer Kalilauge gekocht, um etwa in den Seitenketten halogenisirte Produkte zu entfernen, und sodann werden durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen die einzelnen Chlorderivate von einander getrennt.

Diese Darstellungsweise hat jedoch den Nachtheil, dass, wie oben erwähnt, auch in der Seitenkette chlorirte Xylole entstehen, und zweitens den Uebelstand, dass das Jod, welches als Ueberträger dient, leicht in die Verbindung übergeht und dann, selbst nach mehrmaliger Reinigung, nicht leicht vollständig zu entfernen ist.

Wir stellten daher das Dichlormetaxylol später nicht mehr auf diesem Wege her, sondern verfuhren nach der jetzt allgemein

[1]) Hermann Burstert: Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1886.

üblichen Willgerodt'schen Methode, nach welcher nicht in Gegenwart von Jod chlorirt, sondern Eisen als Halogenüberträger angewendet und ausserdem die Einwirkung des Chlors in Chloroformlösung vorgenommen wird.

Dieses Verfahren hat den grossen Vorzug, dass man sofort sauberere Produkte erhält, dass das Chlor absolut nur in den Kern eintritt, und dass die lästige Einwirkung des Jods ganz fortfällt.

Man löst 100 Grm. des reinen Metaxylols in 300 Grm. wasserfreiem Chloroform und fügt 6—7 Grm. fein gepulvertes Eisen hinzu:

Die Verdünnung des Metaxylols mit Chloroform dient lediglich dazu, einer zu heftigen Einwirkung des Chlors vorzubeugen. Der Chlorstrom wird nur langsam eingeleitet, so dass etwa alle Secunden eine Blase eintritt. Da sich das Xylol hierbei etwas erwärmt, sorgt man für gute Kühlung, am besten mit Eis. Das in grossen Mengen austretende Salzsäuregas zeigt an, dass die Substituirung vor sich geht.

Das Einleiten des Chlors wird am besten so lange fortgesetzt, bis sich beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit in derselben kleine, krystallinische Blättchen ausscheiden, und die Flüssigkeit braun wird: Diese Kennzeichen treten nach etwa 6—8stündiger Chlorirung ein. Man kann nicht mit der Chlorirung, wie man vielleicht erwarten sollte, so lange fortfahren, bis die der Berechnung entsprechende Zunahme an Gewicht durch Chlor eingetreten ist, da die entweichende Salzsäure nicht unbeträchtliche Mengen von dem Chloroform mit überreisst.

Nach Beendigung der Operation wird das Gemisch der entstandenen Chlorxylole in Wasser gegossen, und mit Wasser im Scheidetrichter mehrmals tüchtig ausgeschüttelt, um die Salzsäure, Eisenchlorid und überschüssiges Chlor in die wässrige Lösung zu bringen.

Die Chloroformlösung wird nun durch Chlorcalcium vom Wasser befreit, und das Chloroform auf dem Wasserbade abdestillirt. Das erhaltene Gemisch der Chlorderivate unterwirft man der fractionirten Destillation.

Zuerst geht bei 137° das noch unangegriffene Metaxylol über, hierauf steigt das Thermometer rasch auf 186° und dann

allmählich auf 222°, wo es constant stehen bleibt. Das bei der letzten Temperatur übergegangene Oel erstarrt alsbald in der Vorlage und besteht fast ausschliesslich aus reinem Dichlor-m-Xylol. — Das erstarrte Produkt wird durch Abpressen in der Kälte von dem beigemengten öligen Körper, welcher der niederen Fraction angehört, befreit, und sodann ist das so fest erhaltene Dichlorxylol, welches jetzt etwa bei 35°—40° schmilzt, aus Alkohol umzukrystallisiren.

Beim Weiterdestilliren des Chlorirungsproduktes steigt das Thermometer wieder rasch auf 240° und es geht zwischen 240° und 250° eine Substanz über, die gleich beim Austritt aus dem Destillirgefäss erstarrt: Diese Masse besteht aus beinahe reinem Trichlorxylol. Sie schmilzt etwa bei 96°—100° und kann direct durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem sie sich löst, und aus dem sie sofort beim Erkalten wieder in feinen Nadeln ausfällt, und hierauf durch Auskrystallisiren aus Aether gereinigt werden.

Der nun noch im Destillirkolben restirende, höher siedende Rückstand ist wesentlich Tetrachlor-m-Xylol; da diese Verbindung aber, wenigstens unter gewöhnlichem Druck, nicht unzersetzt destillirbar ist, so ist es zu empfehlen, den bei 250° gebliebenen Rückstand auf andere Weise, als durch Destillation, zu reinigen.

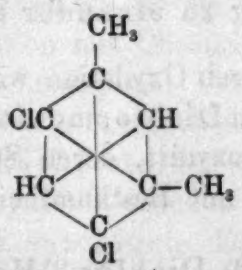
Empfehlenswerth ist es überhaupt, mag man nach der einen, oder nach der anderen Methode die Chlorirung ausgeführt haben, das ursprüngliche Rohprodukt, also das Gemenge von unverändertem Xylol mit den verschiedenen Chlorderivaten, zuerst der Destillation mit Wasserdampf zu unterwerfen. Gelingt es dabei, durch Wechseln der Vorlage zur geeigneten Zeit wenigstens bis zu einem gewissen Grade auch die Trennung der niedrigeren Chlorprodukte zu erzielen; so wird jedenfalls das Tetrachlorxylol sicher von allen andern Produkten getrennt, da es allein mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

Selbstverständlich beziehen sich diese Angaben nur auf den Fall, dass das Xylol bis zur breiigen Consistenz chlorirt wurde, wobei man so ziemlich gleiche Mengen von den vier Chlorprodukten neben einander erhält. Man kann jedoch die

Chlorirung auch so weit treiben, dass man fast gar keine flüssige Fraction, also auch fast kein Monochlor- und Dichlor-Xylol erhält, sondern dass das Hauptprodukt aus Trichlor- und Tetrachlor-Xylol besteht. Andererseits gilt auch hier, wie bei den meisten derartigen Reactionen, die Regel, dass bei noch so vorsichtigem Chloriren dennoch immer auch die höchsten Chlorirungsstufen, wenn auch in untergeordneter Menge, neben den niederen sich bilden, selbst wenn die grössere Menge der chlorirten Flüssigkeit aus unangegriffenem Xylol besteht. Es empfiehlt sich jedoch, die Chlorirung so lange fortzusetzen, bis alles Xylol in Reaction getreten ist, da dasselbe trotz einer Siedepunktsdifferenz von nahezu 50° nur schwierig und erst durch vielfach wiederholte fractionirte Destillation vom flüssigem Monochlor-Xylol zu trennen ist. Es fand sich in der bei 180° übergehenden Fraction, die wohl der Hauptsache nach aus Monochlor-Xylol bestand, bei der Analyse stets weniger Chlor, als man der Berechnung nach hätte finden sollen, und ich kann wohl den Grund dieser Analysendifferenz lediglich dem Umstande zuschreiben, dass das Monochlorxylol nie völlig frei von Xylol erhalten werden konnte, so oft dasselbe auch der fractionirten Destillation mit Wasserdämpfen, oder für sich allein unterworfen werden mochte.

Uebrigens haben wir das Monochlor-m-xylol nicht weiter untersucht, da nach einer vorläufigen Notiz unsererseits[1]) über diese Verbindung von O. Jacobsen[2]) nähere Mittheilungen veröffentlicht wurden. Bemerkt sei nur, dass, wie Jacobsen den Siedepunkt (corr.) zu 186,5° angegeben hat, wir ihn (uncorr.) bei Anwendung eines gewöhnlichen Laboratoriumthermometers zu 180°—181° bestimmten.

(4.6) Dichlor-m-Xylol:



Das Dichlorxylol bildet im reinen Zustande farblose, perlmutterglänzende, grosse Blätter, die sich von denen des ent-

[1]) Ber. 18, 1871. [2]) Das. 18, 1760.

sprechenden Derivats des Paraxylols, mit welchen sie in den sonstigen Eigenschaften ziemlich übereinstimmen, dadurch unterscheiden, dass sie kein so scharf ausgeprägtes krystallinisches Gefüge zeigen, wie jene.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 68° (uncorr.), sieden bei 222° und lösen sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol. Die Krystalle besitzen einen schwach aromatischen Geruch und verflüchtigen sich bei längerem Stehen in offenen Gefässen.

Das Dichlorxylol sublimirt äusserst leicht und selbst bei sehr hohen Temperaturen unzersetzt. Es ist daher unerlässlich, bei der Chlorbestimmung desselben ein langes, enges Rohr anzuwenden, da sich sonst in Folge der leichten Sublimirbarkeit Verluste kaum vermeiden lassen.

	Berechnet für $C_8H_8Cl_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	54,85	54,79	54,83	54,62 %	—
H	4,57	4,62	4,60	4,61 „	—
Cl	40,57	40,26	40,12	40,20 „	40,23 %

Bei dem directen Chloriren des m-Xylols nach den beiden oben beschriebenen Methoden scheint nur dieses eine Dichlorderivat zu entstehen, wenigstens konnten wir auch bei wiederholter Verarbeitung grösserer Mengen von m-Xylol eine isomere Verbindung niemals beobachten.

Was die Stellung der Chloratome anbetrifft, so wird dieselbe in einer folgenden Mittheilung als —4—6—, wenn man die Stellung der beiden Methyle als —1—3— bezeichnet, nachgewiesen werden. Die beiden Chloratome sind also je paraständig zu einer Methylgruppe und somit metaständig zu einander getreten.

Durch Oxydation wird das Dichlorxylol leicht zu der entsprenden Dichlormetatoluylsäure, resp. Dichlorisophtalsäure oxydirt, deren Stellungsbeziehungen, wie weiter unten gezeigt, mit Bestimmtheit festgestellt sind.

(4.6) Dichlor(3)Methyl-Benzoësäure:

$$\overset{4.}{Cl}.\overset{6.}{Cl}.C_6H_2.\overset{3.}{C}H_3.\overset{1.}{C}O_2H,$$

entsteht am bequemsten, wenn Dichlor-m-xylol mit dem 15fachen

Gewicht Salpetersäure, sp. Gew. 1,18, in geschlossenen Röhren 5—6 Stunden lang auf 150° erhitzt wird. Die Ausbeute ist eine sehr günstige und man erhält die Säure durch Ueberführen in das Barytsalz, Wiederausscheiden aus diesem Salz und Sublimiren leicht rein. Sie bildet so dargestellt feine, seideglänzende Nadeln, die bei 170° (uncorr.) schmelzen. In kaltem Wasser ist die Säure ziemlich wenig löslich; leichter löst sie sich in heissem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Nadeln (Schmelzp. 170°) auskrystallisirt. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol, Aether, Chloroform etc.

Von Kaliumpermanganat wird das Dichlor-m-xylol nur ungemein langsam angegriffen. Nach 3tägigem Kochen war der grösste Theil noch unangegriffen, aus der alkalischen Lösung aber konnte die Dichlortoluylsäure vom Schmelzpunkt 170° in geringer Menge gewonnen werden.

Während also diese Säure auch durch übermangansaures Kali erhalten werden kann, ist es uns nicht gelungen, durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung das gleiche Ziel zu erreichen; trotz zahlreicher, unter den verschiedensten Bedingungen angestellter Versuche konnten wir diese Oxydation nicht auf die Bildung nur einer Carboxylgruppe beschränken. Das Produkt war stets — auch wenn noch unoxydirtes Dichlorxylol vorhanden war — nur Dichlorisophtalsäure, wenigstens liess sich Dichlortoluylsäure in nachweisbarer Menge bei allen diesen Versuchen kein Mal beobachten. Es scheint mir dieses Verhalten von Wichtigkeit, insofern es zeigt, dass die von Hollemann[1]) seiner Zeit beschriebene Dichlortoluylsäure, die als ein Derivat der m-Toluylsäure aufgeführt zu werden pflegt[2]), nicht mit unserer Säure identisch sein kann, da sie aus dem Dichlorxylol (welchem?) durch Oxydation mit Chromsäure erhalten worden ist; der angegebene Schmelzpunkt 161° würde einer solchen Annahme wohl nicht gerade entgegen sein.

Um über die Constitution unserer Dichlortoluylsäure als eines Derivates der m-Toluylsäure jeden Zweifel zu nehmen, haben wir sie durch Natriumamalgam entchlort. Es ist das allerdings ein recht langwieriges und langweiliges Unternehmen,

[1]) Ann. Chem. 144, 269.

[2]) Vergl. Beilstein: Lehrb. (2. Aufl.) 2, 858.

doch gelingt es, wenn man die Säure in alkoholischer Lösung unter regelmässigem Zusatz von etwas Wasser und soviel verdünnter Salzsäure, als ungefähr dem jeweils aus dem Amalgam gebildeten Natron entspricht, — so dass die organische Säure immer im ungebundenen Zustand vorhanden ist, mit Natriumamalgam 14 Tage und eventuell auch noch länger unverdrossen in Bewegung erhält. Aus der nach beendigter Reduction erhaltenen Salzmasse konnte mit Leichtigkeit Metatoluylsäure von dem Schmelzpunkt 110° und mit allen charakteristischen Eigenschaften in erwarteter Ausbeute erhalten werden.

Die Dichlor-m-toluylsäure soll übrigens noch genauer untersucht werden; vorläufig sei noch erwähnt:

Das Baryumsalz: $(\overset{4.}{Cl}.\overset{6.}{Cl}.\overset{3.}{CH_3}.C_6H_2.\overset{1.}{CO_2})_2.Ba+2H_2O$. Dasselbe ist sehr leicht löslich in heissem und auch reichlich löslich in kaltem Wasser; es krystallisirt aus der stark eingeengten Lösung in derben Nadeln und Säulen, die, an und für sich farblos, meist gelben Schein zeigen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,2	6,2 %
Ba	25,1	25,2 „.

Eine Chlorbestimmung der Säure führte zu folgendem Resultat:

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_2$:	Gefunden:
Cl	34,63	34,58 %.

(4.6) Dichlorisophtalsäure: $\overset{4.}{Cl}.\overset{6.}{Cl}.C_6H_2.\overset{1.}{CO_2}H.\overset{3.}{CO_2}H$.

Die Darstellung dieser Säure aus dem Dichlorxylol gelingt, ausser durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, auch durch Oxydation mit Salpetersäure. Wendet man, um sicher einer nitrirenden Nebenwirkung vorzubeugen, wieder Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18 an, so muss man 1 Theil Dichlorxylol mit etwa 20 Theilen dieser Säure im Rohr mehrere Stunden auf 220° erhitzen. Nach dem Erkalten enthalten die Röhren dann eine reichliche, in feinen Nadeln bestehende Abscheidung, deren Schmelzpunkt zunächst meist bei 260° bis 270° liegt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure leicht rein mit dem constanten Schmelzp. 280° (uncorr.).

Die farblosen Krystalle sind in Alkohol, Aether, Chloro-

form etc. leicht löslich, weniger leicht in siedendem Wasser und so zu sagen unlöslich in kaltem Wasser. Doch zeigt die Säure die Eigenthümlichkeit, dass, wenn sie einmal in viel heissem Wasser gelöst ist, diese Lösung unter Umständen auf 0° abgekühlt werden kann, ohne etwas auszuscheiden. Man braucht dann nur mit einer Base zu neutralisiren und darauf mit Salzsäure anzusäuern, um ohne jedes Concentriren die Säure vollständig zur Ausscheidung zu bringen, während ohne vorhergehendes Neutralisiren der blose Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Lösung das Gleiche nicht bewirkt. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses, lockeres, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver mit dem Schmelzp. 280° (uncorr.).

Das Baryumsalz: $\overset{4.}{Cl}.\overset{6}{Cl}.C_6H_2.(\overset{1.3.}{CO_2})_2.Ba + H_2O$, krystallisirt in schwach gelblichen Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich sind.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	4,64	4,1 %
Ba	37,02	37,19 %—37,15 %
Cl	19,18	19,11 „—19,21 „.

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der sich am Licht und beim Erwärmen mit Wasser rasch dunkel färbt.

	Berechnet für $C_8H_2Cl_2O_4.Ag_2$:	Gefunden:
Ag	48,1	48,22 %.

Kupfersalz und Bleisalz sind, auch in heissem Wasser, nur wenig lösliche Niederschläge; ersteres von blaugrüner Farbe, letzteres ein weisses Pulver.

Nickelsalz und Cobaltsalz sind in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich und krystallisiren beide mit Krystallwasser. Das erstere bildet grüne Nadeln; das Cobaltsalz schöne rosenrothe, büschelförmig gruppirte Nadeln, die beim Entwässern blau werden.

Die Untersuchung der Säure wird fortgesetzt.

Trichlor-m-xylol: $\overset{4.}{Cl}.\overset{6.}{Cl}.\overset{2.}{Cl}.C_6H.\overset{1.}{CH_3}.\overset{3.}{CH_3}$.

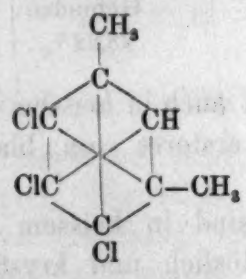
Bei den oben beschriebenen Verfahren der Chlorirung des m-Xylols wird nach unseren Beobachtungen nur ein Tri-

chlorderivat in isolirbaren Mengen gebildet, und dieses erhält man leicht rein, wenn man, nach dem Entfernen des Tetrachlorxylols durch Destillation mit Wasserdampf, den bei der Fractionirung von 240°—250° siedenden Theil des mit Wasserdampf übergegangenen Produktes wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallirt.

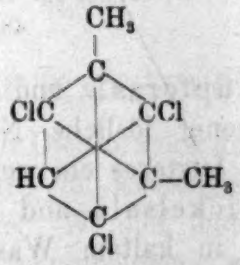
Das Trichlor-m-xylol krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 117° (uncorr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform: Weniger leicht löslich ist es in kochendem Alkohol, und in kaltem Alkohol ist es nur sehr wenig löslich. Es sublimirt leicht zu schönen, glänzenden, meist kurzen Nadeln und Säulchen.

	Berechnet für $C_8H_7Cl_3$:	Gefunden:
C	45,8	45,67 %
H	3,4	3,64 „
Cl	50,8	49,99 %—50,1 %.

Was die Constitution dieses Trichlorxylols anbetrifft, so ist die Stellung von zweien seiner Chloratome durch die Definition des (4, 6) Dichlor-m-Xylols, aus dem es sich durch weitere Chlorirung darstellen lässt, mit Sicherheit nachgewiesen; in Betreff des dritten Chloratoms aber muss die Entscheidung noch vorbehalten werden, welcher der beiden folgenden Formeln dessen Stellung entspricht:



oder



Die bisher zur Beantwortung dieser Frage vorgenommenen Untersuchungen haben leider noch zu keinem Ergebniss geführt; da die Frage aber bei dem offenbar glatten Verlauf der Chlorirungsreaction von theoretischer Bedeutung ist, so werden die Versuche weiter fortgesetzt.

Durch Oxydation sowohl mit Chromsäure in Eisessiglösung, wie mit Salpetersäure, konnten wir bisher aus dem Trichlor-m-Xylol nur

Trichlorisophtalsäure: $C_6HCl_3.(CO_2H)_2$, erhalten. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18 wirkt erst ein, wenn man im Rohr auf 220° erhitzt. Dann aber geht die Oxydation gleich bis zur Bildung der zweibasischen Säure und bei nicht genügender Menge von Salpetersäure, oder wenn nicht lange genug erhitzt wird, bleibt ein entsprechender Theil des Trichlorxylols unangegriffen. Analog ist der Verlauf bei Anwendung von concentrirterer Salpetersäure, nur dass von einer bestimmten Concentration an Nitrirung erfolgt. — Trichlortoluylsäure haben wir unter keinen Umständen erhalten. Uebermangansaures Kali wirkt auch bei anhaltendem Kochen weder in saurer, noch in alkalischer Lösung merklich auf das Trichlor-m-Xylol ein; doch sind die Oxydationsversuche noch nicht abgeschlossen.

Die Trichlorisophtalsäure krystallisirt in feinen Nädelchen, welche bei 223° (uncorr.) schmelzen; sie löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und ist auch in kaltem Wasser merklich löslich; in Alkohol, Aether, Chloroform ist sie leicht löslich und bildet aus allen diesen Lösungsmitteln, wie auch beim Sublimiren, kleine farblose Nädelchen.

Das Baryumsalz: $C_8HCl_3O_4.Ba + 5H_2O$, ist in Wasser, auch in heissem, beträchtlich schwerer löslich, als das Salz der Dichlorisophtalsäure und krystallisirt in Blättchen.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	18,2	18,2 %
Ba	33,9	33,52 „
Cl	26,3	26,22 „.

Das Silbersalz: $C_8HCl_3O_4.Ag_2$, fällt durch doppelte Umsetzung als käsiger, weisser Niederschlag, der in kochendem Wasser etwas löslich ist.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	44,7	44,58 %.

Tetrachlor-m-Xylol: $C_6Cl_4.(\overset{1.\ 3.}{CH_3})_2$.

Dieser wenigstens unter normalem Drucke mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper wird, wie schon erwähnt, bei der Destillation der andern Chlorprodukte des Metaxylols als

derb-krystallinischer Rückstand im Destillirgefäss erhalten. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, der etwas Aether enthält, kann er durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus einer heissen Mischung von Alkohol und Chloroform leicht rein erhalten werden. Obschon auch er sehr schön sublimirt, lässt sich zu seiner Reindarstellung die Sublimation nicht eben empfehlen, da eine ziemlich beträchtliche Menge des Tetrachlorxylols während des Sublimirens zersetzt wird und eine dunkle Schlacke in dem Uhrglas restirt.

Aus oben besagtem Chloroformgemisch krystallisirt das Tetrachlorxylol in prachtvollen, weissen, sehr spröden Nadeln, die bei 210° (uncorr.) schmelzen.

Das Tetrachlor-Metaxylol löst sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol. In heissem Alkohol löst es sich sehr schwer, in kaltem fast gar nicht.

Da die Chlorbestimmungen im offenen Rohr mit Natronkalk stets ungenaue Resultate lieferten, da trotz aller Vorsichtsmassregeln immer ein Theil der Substanz durch Sublimation verloren geht, so wurden die hier folgenden Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	39,3	38,85 %—39,03 %
H	2,5	2,90 „ — 2,71 „
Cl	58,2	57,80 „ —57,79 „.

Durch Oxydation einer oder beider Methylgruppen aus dem Tetrachlor-m-Xylol zu den entsprechenden einbasischen, resp. zweibasischen Säure zu gelangen, scheint auf keine Weise möglich zu sein. Entweder tritt eine Einwirkung des Oxydationsmittels überhaupt nicht ein, — und so verhält sich Uebermangansäure in saurer wie in alkalischer Lösung auch bei fortgesetztem Kochen; Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18 beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bis 280°, und Chromsäure in Eisessiglösung unterhalb einer bestimmten Temperatur, die von der Concentration bedingt wird — oder, wenn die Einwirkung der beiden letzteren Oxydationsmittel forcirt wird, dann tritt vollständige Zersetzung unter Entwicklung von Chlor und Bildung von Kohlensäure ein.

Wir haben endlich versucht, in die Methylgruppen des Tetrachlor-m-Xylols zunächst Chlor für Wasserstoff einzu-

führen, um so zu der Oxydation vielleicht leichter zugänglichen Derivaten zu gelangen. Allein alle unsere in dieser Richtung angestellten Versuche sind bisher resultatlos gewesen; auch gegen die Chlorirung zeigt sich das Tetrachlor-m-Xylol ungemein beständig. Aus allen derartigen Versuchen ging diese Verbindung bisher stets unangegriffen wieder hervor, und nur noch die Einwirkung von nascirendem Chlor, eventuell im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, erübrigt in Anwendung gebracht zu werden, um alle Hilfsmittel erschöpft zu haben.

LXII. Methode zur Darstellung von Azo-hydrazinen und Polyazoverbindungen;

von

C. Willgerodt.

(Vorläufige Mittheilung.)

Im Verein mit den weiter unten benannten Herren habe ich es unternommen, eine Reihe von Azohydrazinen und Polyazoverbindungen darzustellen. — Wenngleich unsere Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind, berichte ich schon heute darüber, um dieselben ungestört weiter verfolgen zu können.

Die von mir angebahnte Darstellungsweise mehrfach azotirter Verbindungen besteht darin, Halogenazokörper durch Nitrirung umsetzbar mit Basen und somit auch mit Hydrazinen zu machen. — Beim Zusammentreffen der zu verkettenden Körper spaltet sich in der bekannten Weise Salzsäure ab, und es tritt der enthalogenirte Rest der Azoverbindung in die Amidgruppe der Base ein.

Die für unsere Zwecke nöthigen weiter zu nitrirenden Nitrohalogenverbindungen wurden in der Weise gewonnen, dass wir Nitro-azo- oder Nitrohydrazokörper direct halogenirten oder auch dadurch, dass wir aromatische Nitrohalogensubstanzen mit beweglichen Halogenatomen auf Halogenhydrazine zur Einwirkung brachten. — Wir betrachten es als eine unserer Aufgaben, die Grenzen der Verkettung solcher Körper auf diesem Gebiete zu markiren.

Herrn Böhm habe ich veranlasst, Pikryl- und α-Dinitrophenylparachlorphenylhydrazine zu erzeugen und dieselben im oben gedachten Sinne zu verarbeiten; derselbe hat bislang die folgenden Körper gewonnen: 1. Rothes Pikrylparachlorphenylhydrazin; dasselbe krystallisirt in dünnen, röthlichgelben Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 170°—175°; 2. Gelbes Pikryl-p-chlorphenylhydrazin; dasselbe erscheint nach der Darstellung fast amorph, gelb und krystallisirt aus Chloroform in sehr kleinen durchsichtigen, gelben Nädelchen, die gegen 176° schmelzen und sich dabei zersetzen. — Die gelbe Modification ist labil, sie geht durch Aufkochen mit Alkohol in die rothe über. Beide Isomere liefern durch längeres Kochen mit Alkohol dasselbe Dinitroso-nitro-chlorazobenzol, beim Kochen mit Eisessig dasselbe Dinitromononitroso-p-chlorazobenzol, beim Oxydiren mit Chromsäure in Eisessig dasselbe Trinitro-p-Chlorazobenzol. — 3. Trinitro-p-chlorazobenzol,

$$ClH_4C_6 . N = N . C_6H_2(NO_2)_3,$$

vom Schmelzp. 138°—139°; 4. Dinitro-nitroso-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6 . N_2 . C_6H_2(NO_2)_2NO$, vom Schmelzp. 241°—242°; 5. Dinitrosonitro-p-chlorazobenzol $ClH_4C_6 . N_2 . C_6H_2(NO)_2(NO_2)$ vom Schmelzp. 199°—200°; 6. Tetranitro-p-chlorazobenzol $Cl(NO_2)H_3C_6 . N = N . C_6H_2(NO_2)_3$ vom Schmelzp. 184°—185°; 7. Trinitro-mononitroso-p-chlorazobenzol

$$Cl(NO_2)H_3C_6 . N = N . C_6H_2(NO_2)_2(NO)$$

vom Schmelzp. 180°—181°; 8. Trinitro-nitrosoazobenzolphenylhydrazin $H_5C_6 . \underset{H}{N} - \underset{H}{N} - C_6H_3(NO_2) . N = N . C_6H_2(NO_2)_2NO$

vom Schmelzp. 130°—131°; 9. Trinitro-nitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin

$$ClH_4C_6 . \underset{H}{N} - \underset{H}{N} . C_6H_3(NO_2) . N = N . C_6H_2(NO_2)_2NO$$

vom Schmelzp. 145°—156°; 10. Trinitro-nitrosoazobenzol-azoparachlorbenzol

$$ClH_4C_6 . N = N . C_6H_3(NO_2) . N = N . C_6H_2(NO_2)_2NO$$

vom Schmelzp. 98°—99°; 11. Trinitro-nitrosoazobenzol-nitroazo-p-chlorbenzol,

$$Cl(NO_2)H_3C_6 . N_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_2(NO_2)_2NO,$$

vom Schmelzp. 111°—112°; 12. Tetranitro-nitrosodisazobenzol-p-chlorphenylhydrazin,

$ClH_4C_6 . (NH)_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_3(NO_2) . N_2 . C_6H_2(NO_2)_2NO$, vom Schmelzp. 238°—239°; 13. α-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin, $ClH_4C_6 . (NH)_2 . C_6H_3NO_2NO_2$, vom Schmelzp. 146° (4) : (1) : (2) : (4) —147°; 14. Dinitro-p-chlorazobenzol $ClH_4C_6 . N_2 . C_6H_3(NO_2)_2$ vom Schmelzp. 151°—152°; 15. Nitro-nitroso-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6 . N_2 . C_6H_3(NO_2)(NO)$, vom Schmelzp. 141° — 142°; 16. Dinitroso-p-chlorazobenzol, $ClH_4C_6 . N_2 . C_6H_3(NO)_2$, vom Schmelzp. 135°—136°.

Die meisten der vorstehenden Körper sind bereits analysirt.

Herrn Mühe habe ich mit der Darstellung und Bearbeitung der Abkömmlinge des Metachlorphenylhydrazins betraut; derselbe hat bereits das Pikryl-m-chlorphenylhydrazin dargestellt und analysirt; dasselbe ist orangefarbig, krystallisirt in in wohlausgebildeten Prismen, die bei 178°—179° (uncorr.) schmelzen.

Die Darstellung und Verarbeitung des Orthochlorphenylhydrazins auf Polyazoverbindungen habe ich selbst in Angriff genommen. Ueberdies ist es mir gelungen, Pikrylhydrazin mit Bromchloroformlösung direct, ohne Halogenüberträger, zu bromiren und in zwei verschiedene gebromte Verbindungen überzuführen; die eine derselben krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 269°, die höher bromirte dagegen tritt in licht rothgelben Nadeln auf und schmilzt bei 170°. — Ich beabsichtige, durch Nitrirung dieser Substanzen ihre Bromatome beweglich und sie somit für die synthetische Darstellung von Azohydrazinen und Polyazokörpern nutzbar zu machen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich Herr Ellon mit der Nitrirung des Orthonitro-m-chlor- und des Orthonitroso-m-chlor-azobenzols beschäftigt, und dass derselbe bereits festgestellt hat, dass das Chloratom der Nitrosoverbindung durch die Nitrirung beweglich wird.

Nach Vollendung unserer Arbeiten werden wir über dieselben weiter berichten.

Freiburg i. B., im April 1890.

Ueber eine neue Methode der Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden;

von

Paul Jannasch.

Im Anschluss an eine frühere Abhandlung[1]) über eine neue Methode der Pyrit-Analyse machte ich bereits eine nachträgliche Angabe über die energische Wirkung des Sauerstoffs auf erhitztes Pyritpulver, aus welcher Thatsache sich eine sehr einfache und rasch zum Ziele führende Methode, das genannte Mineral zu analysiren, ergab.

Ich habe mich inzwischen bemüht, der leichten Oxydirbarkeit unorganischer Sulfide in einem Sauerstoffstrome eine allgemeine analytische Anwendung zu verleihen, und aus diesem Grunde meine quantitativen Versuche auch auf andere Sulfide wie Pyrit ausgedehnt, und zwar mit bestem Erfolge.

Als Absorptionsgefässe für die gebildete Schwefelsäure benutzte ich damals eine zweifach tubulirte Vorlage in Verbindung mit einer Péligot'schen Röhre und einem offnen Cylinder, ein Apparat, wozu man 4 durchbohrte Korke braucht, in deren Poren nur allzu leicht kleine Säuremengen bei dem Abspritzen zurückbleiben und so der Analyse verloren gehen. Um disem Uebelstande abzuhelfen, bediene ich mich gegenwärtig des folgenden, mit Ausnahme eines Korkes und eines Kautschukschlauchendes, nur aus Glastheilen bestehenden Apparates[2]), dessen Einrichtung die beigegebene Zeichnung klar und deutlich zeigen soll.

Die von mir benutzten Absorptionscylinder besitzen eine Höhe (excl. Röhreneinsatz) von 203 Mm. bei einer Innenweite von 36 Mm. und einem Fassungsraum von ca. 170 Ccm. Der senkrecht stehende Vorstoss *d* ist 58 Mm. hoch bei 15 Mm. Weite im Lichten und wird vermittelst eines gesunden Korkes mit dem ausgezogenen und rechtwinklig umgebogenen Ver-

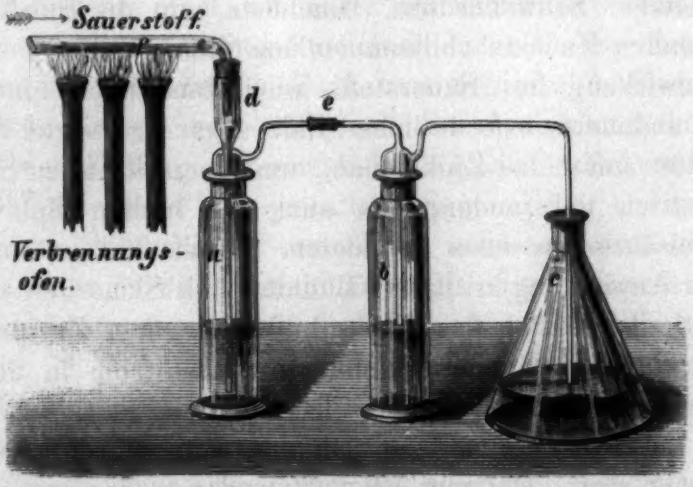
---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 233.

[2]) Derselbe wird von der hiesigen mechanischen Werkstätte von C. Desaga (Inhaber: A. Rodrian u. G. Beck) geliefert.

brennungsrohr verbunden, durch welch letztere Anordnung sich am allersichersten ein Sichlockern der Glasverschlüsse während des Verlaufes der Analyse verhüten lässt. Cylinder *a* und *b* sind durch ein Endchen Gummischlauch dicht aneinander liegend vereinigt. Der am Ende noch vorgelegte Erlenmeyer-Kolben fasst ca. 600 Ccm. bei einer Höhe von 173 Mm. Die Menge des Bromwassers rechne ich für je einen Cylinder auf 60—70 Ccm., während in der letzten Vorlage *c* das Entwicklungsrohr nur wenig einzutauchen braucht. *f* ist das Porzellanschiffchen mit der Substanz.

Zum Gelingen der Analyse sind die folgenden Bedingungen unerlässlich. Das Verbrennungsrohr[1]) darf nicht zu eng



sein, es muss wenigstens 15 Mm. Weite im Lichten besitzen, so dass es ein geräumiges Porzellanschiffchen fasst, worin die Substanz in dünner Schicht ausgebreitet wird. Das zu analysirende Sulfidpulver ist möglichst fein gepulvert und in nicht zu reichlicher Menge (nicht über 0,6 Grm.) zu verwenden. Die Schnelligkeit des Sauerstoffstromes regulire man auf 150—200 mittelgrosse Blasen pro Minute, und zwar nehme man den Gasstrom im Anfang nicht zu langsam, um einem Rückwärtsdruck der gebildeten schwefligen Säure vorzubeugen; ist das freiwillig eintretende Verglimmen der Substanz vorüber, so wird man nun den Sauerstoffstrom zweckentsprechend verlangsamen. Zunächst zündet man nur die hinterste Flamme unter

[1]) Das von mir jetzt benutzte Verbrennungsrohr hatte eine Länge von 60 Cm.

dem Schiffchen und allenfalls auch noch die darauf folgende an und wartet das Eintreten des Selbsterglühens ab, welches sich alsdann durch die ganze Masse weiter verbreitet. Je nach der Lebhaftigkeit der Reaction und den zu beobachtenden Absorptionserscheinungen hat man mit dem Weiterglühen fortzufahren und dasselbe zu vollenden, resp. den Sauerstoffstrom zu mässigen u. s. f. Für den Fall eines gänzlichen zeitweiligen Abschlusses des letzteren, ohne gleichzeitigen Abschluss des Gasometerhahnes, dient ein zwischen dem Rohr und dem Trocken-Apparat eingeschalteter Quetschhahn. Der vor dem Schiffchen liegende Röhrentheil *e* wird von Anfang an schwach erwärmt zum unmittelbaren Uebertreiben der als Nebenprodukt entstehenden Schwefelsäure. Nachdem nun die Substanz bei vorliegenden Kacheln vollkommen ins Glühen gekommen, muss die Einwirkung des Sauerstoffs wenigstens noch eine halbe Stunde andauern, erforderlichen Falls sogar dreiviertel Stunden (cf. weiter unten bei Zinkblende), um einerseits allen Schwefel zu oxydiren und andererseits auch die letzten Spuren von Schwefelsäure aus etwa gebildetem Metallsulfat auszutreiben, was bei Anwendung kräftiger Glühhitze mit Sicherheit erreicht wird. So lange sich das Mineralpulver in dem Zustande der Selbsterglühung befindet, kommt der Gasstrom in den Absorptionscylindern fast zum Stillstande, da jetzt die Hauptmenge an Sauerstoffgas zur Bildung von schwefliger Säure verbraucht wird. Entsteht bei der Oxydation des vorliegenden Sulfids ausschliesslich schweflige Säure, wie beispielsweise bei der Zinkblende, so entfärbt sich die Flüssigkeit im ersten Cylinder vollständig, es ist deshalb gerathen, derselben für alle Fälle einige Tropfen Brom besonders hinzuzufügen. Ist die vollständige Oxydation der Substanz vollendet und der Sauerstoffstrom unterbrochen, so wartet man mit der Auseinandernahme des Apparates und dem sorgfältigen Ueberspülen der Schwefelsäurelösung in ein grösseres Becherglas, bis aller in den zwei Cylindern angesammelte Qualm von Schwefelsäure absorbirt ist und die Gefässe völlig klar erscheinen. Während dieser Zeit einen ganz langsamen Sauer-, eventuell Luftstrom durch den Apparat streichen zu lassen, kann dem gewünschten Zwecke nur förderlich sein. Zu der im Becherglas befindlichen Gesammtlösung wird nun 1 Ccm. concentrirte Salzsäure gesetzt

und die Flüssigkeit auf der Asbestschale, oder auf einem mit Asbestpapier überdeckten Drahtnetz so lange verdampft, bis alles Brom entwichen ist und die Lösung völlig farblos aussieht. Das vollständige Verjagen des freien Broms erscheint absolut geboten, insofern es die Baryumsulfatfällung benachtheiligt, wohl in Folge von Löslichkeitsverhältnissen, ein Verhalten, woran die gleichzeitig vorhandene Bromwasserstoffsäure ebenfalls betheiligt sein kann. Handelt es sich deshalb um äusserste Genauigkeit und drängen nicht die Zeitumstände, so verdampft man alles Wasser in einer Porzellanschale und nimmt schliesslich die Fällung in einer rein salzsauren Lösung vor. Das Brom durch Zusatz von etwas Alkohol während des Verdampfens möglichst rasch zu entfernen, wurde aufgegeben, als sich herausstellte, dass dadurch der Schwefel-Gehalt zu niedrig ausfiel. Es hatten sich also hierbei offenbar geringe Mengen von Aethylsulfosäure gebildet.

Bei der Fällung der reichlichen Quantität Schwefelsäure durch Baryumchlorid ist vor allen Dingen jeder Ueberschuss des letzteren thunlichst zu vermeiden, welchen Zweck man am allereinfachsten erreicht, wenn man sich einer zehnprocentigen Baryumchloridlösung bedient (vgl. Lunge's Taschenb. f. Sodafabrik. etc. S. 91) und für jeden speciellen Fall die erforderliche Cubikcentimeteranzahl derselben annähernd berechnet. Durch mehrmaliges Decantiren des Niederschlags mit reichlichen Mengen von kochendem Wasser (auch bei Salzsäurezusatz) lässt sich das durch eine unvorsichtige Fällung in den Niederschlag mit eingegangene Baryumchlorid nicht völlig entfernen, und das mehrmalige Extrahiren des geglühten Baryumsulfats mit salzsaurem Wasser ist schon deshalb ausgeschlossen, weil dadurch gleichzeitig das durch die reducirende Wirkung der Filterkohle etwa entstandene Baryumoxyd oder Baryumsulfid mit verloren geht. Niemals aber darf das geglühte Baryumsulfat wiederholt mit einer schwachen Salzsäure behandelt werden, weil dieses Verfahren ganz directe Verluste an Baryumsulfat im Gefolge hat.

Das Gesammtfiltrat von dem ausgefällten Baryumsulfat, welches häufig mehr als einen Liter beträgt, muss unter Umständen eingedampft werden; ich habe gar nicht selten hierbei die Ausscheidung von gelöst gewesenem Baryumsulfat be-

obachtet. Alle diejenigen Flüssigkeiten, in denen vor der Fällung mit Baryumchlorid noch ein wenig Brom vorhanden war, zeigten dieses Verhalten in hohem Grade, so dass die betreffenden Nachfällungen mitunter 0,005—0,020 Grm. an Barymsulfat betrugen.

I. Analyse von Zinkblende.

Die Zinkblende wurde wider Erwarten schwierig von Sauerstoffgas angegriffen und eine vollständige Oxydation nur durch starkes und anhaltendes Glühen erzielt, daher es sich ereignete, dass die ersten Analysen, zu welchen das Mineral nicht fein genug gepulvert genommen war, ein zu niedriges Resultat lieferten[1]). Bedingung zum Gelingen der Analyse ist die Anwendung von sammtweich sich anfühlendem Pulver und nach dem Verglimmen der Blende ein nachträgliches dreiviertelstündiges, möglichst kräftiges Glühen der Substanz. Das Selbsterglühen des Pulvers erfolgt erst nach 10—15 Minuten Glühtemperatur unter ausschliesslicher Bildung von schwefliger Säure.

Das zuückbleibende Zinkoxyd (natürlich nur von ganz reinen, eisenfreien Blenden) kann behufs Zinkbestimmung direct im offenen Schiffchen gewogen werden, oder man schiebt letzteres zu diesem Zweck sammt Inhalt in ein verschliessbares Wägerohr. Nach Behandlung mit Salzsäure und Ausglühen wird später das Schiffchen zurückgewogen. Das Präparat von Zinkoxyd soll sich klar in verdünnter kalter Salzsäure lösen, ohne hierbei Geruch nach Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Das aus der Lösung mit Natriumcarbonat gefällte und gewogene Zink liefert durchschnittlich um ein Geringes höhere Werthe.

a) Analyse einer durchsichtigen, hellgelben spanischen Zinkblende vom Picos de Europa.

1. 0,4762 Grm. Blende gaben 0,3965 Grm. ZnO = 0,3182 Grm. Zn; 1,1372 Grm. $BaSO_4$ = 0,1563 Grm. S und 0,00024 Gangart.
2. 0,5720 Grm. Substanz gaben 1,3708 Grm. $BaSO_4$ = 0,1884 Grm. S.
3. 0,5350 Grm. Substanz gaben 1,2747 Grm. $BaSO_4$ = 0,1752 Grm. S.

[1]) Bemerkt sei hier, dass sich bei dem Pulvern der Zinkblende regelmässig ein schwacher, aber unzweifelhafter Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar macht.

4. 0,6032 Grm. Substanz lieferten, mit Königswasser und Brom aufgeschlossen = 1,4525 Grm. $BaSO_4$ = 0,1996 Grm. S.

5. 0,5572 Grm. Substanz in gleicher Weise behandelt, gaben 1,3324 Grm. $BaSO_4$ = 0,1831 Grm. S.

Somit lieferte die Aufschliessung der Zinkblende im Sauerstoffstrome:

	1.	2.	3.
Zn	66,82 %	—	—
S	32,82 „	32,94 %	32,75 %
Gangart	0,05 „	—	—
	99,69 %		

und die gewöhnliche Methode auf nassem Wege:

4.	5.
33,09 % S	32,86 % S.

b) Analyse einer schwarzen englischen Zinkblende von Alston in Cumberland.

Die folgenden, mit grösster Sorgfalt ausgeführten Zinkblendeanalysen verdanke ich meinem Schüler, Herrn stud. Karl Hefft (aus Heidelberg).

1. Analyse durch Oxydation der Blende im Sauerstoffstrome.

0,5243 Grm. Substanz lieferten 1,3550 Grm. $BaSO_4$ = 0,1862 Grm. S; 0,3529 Grm. ZnO = 0,2832 Grm. Zn; 0,0742 Grm. Fe_2O_3 = 0,05194 Grm. Fe; 0,0011 Grm. Gangart und Spuren von Bleisulfat.

2. Analyse auf nassem Wege. Hierzu wurde die fein zerriebene Blende im Bunsen'schen grossen Porzellantiegel mit Königswasser aufgeschlossen, unter Zuhülfenahme von Brom zur völligen Oxydation des ausgeschiedenen Schwefels. Die Schwefelsäure bestimmte Herr Hefft in einer besonderen Portion und entfernte vorher das Eisen aus der heissen Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von Ammoniak[1]), wobei nur der grössere Theil des Zinks gelöst bleibt, welches Metall der Baryumsulfatfällung weniger schadet. Das Baryumsulfat wurde dreimal mit salzsaurem, kochendem Wasser decantirt, um es frei von Zinksalz zu erhalten. Die quantitative Bestimmung des Zinks neben dem Eisen erfolgte durch Natriumacetat, wobei hauptsächlich dafür Sorge zu tragen ist, dass man die in der ursprünglichen Lösung vorhandene freie Salzsäure mit Soda nicht zu weit neutralisirt, also nicht bis zum Auftreten einer bleibenden braunrothen Färbung, vielmehr danach tropfenweise so viel Salzsäure hinzufügt, bis die klare

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 321; **40**, 236 u. 239.

Flüssigkeit wieder eine rein hellgelbe Farbe angenommen hat. Hierauf kocht man einige Minuten mit dem überschüssigen Natriumacetat, lässt den Niederschlag sich absetzen, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser aus. Verfährt man auf diese Weise, so hat man nicht nöthig, das basische Eisenacetat wieder zu lösen und die Fällung zur Gewinnung eines zinkfreien Niederschlages noch einmal vorzunehmen. Das Zink kann jetzt aus dem Filtrat entweder mit Natriumcarbonat in der Kochhitze, oder als Zinksulfür mit Schwefelwasserstoffgas gefällt werden.

Resultate der Analyse.

1. 0,4038 Grm. Zinkblende ergaben 1,0425 Grm. $BaSO_4$ = 0,1433 Grm. S und 0,0005 Grm. Gangart.

2. 0,8444 Grm. Substanz lieferten 0,1244 Grm. Fe_2O_3 = 0,08708 Grm. Fe; 0,5692 Grm. ZnO = 0,4568 Grm. Zn und Spuren von Bleisulfat.

	1. (Sauerstoff-Methode)	2. Auf nassem Wege.
S	35,51	35,49 %
Zn	54,01	54,10 „
Fe	9,91	10,31 „
Gangart	0,21	0,12 „
Pb	Spuren	Spuren
	99,64	100,02 %.

II. Analyse von Kupferkies.

Die Einwirkung des Sauerstoffs erfolgt hier sehr leicht, das Selbsterglühen bereits nach zwei bis drei Minuten langer Einwirkung der Hitze, und in 10—15 Minuten ist alles Material in der Hauptsache oxydirt. Zum Schluss glüht man noch kräftig eine halbe bis dreiviertel Stunde in dem Sauerstoffstrome. Neben der Bildung der schwefligen Säure beobachtet man gleichzeitig ölige Tröpfchen, sowie reichliche Mengen von Schwefelsäuredampf, dessen vollständige Condensation man schliesslich zu beachten hat.

Resultate der Analyse des Kupferkieses von Neudorf am Harz.

0,5736 Grm. Substanz gaben 1,4325 Grm. $BaSO_4$ = 0,1969 Grm. S; 0,2550 Grm. Fe_2O_3 = 0,1785 Grm. Fe; 0,2492 Grm. Cu_2S = 0,1989 Grm. Cu und 0,0006 Grm. Gangart, woraus sich die folgenden procentischen Verhältnisse berechnen.

S	34,33 %
Fe	31,12 „
Cu	34,68 „
Gangart	0,10 „
	100,23 %.

III. Analyse von Antimonit.

Der Antimonit oxydirt sich ebenfalls sehr leicht im Sauerstoffstrom, ähnlich dem Kupferkies. Leider verflüchtigt sich hierbei eine kleine Menge des entstandenen Antimonoxyds, so dass der Rückstand im Schiffchen nicht gewogen werden kann. Die milchig getrübte Schwefelsäurelösung wird vor ihrer Fällung filtrirt und mit einer geringen Menge Weinsäure versetzt, um darin vorhandene Spuren von Antimon bei der Fällung mit Baryumchlorid sicher in Lösung zu halten. Vielleicht gelingt es späteren Versuchen, die Verflüchtigung des Antimonoxyds auf irgend eine passende Art zu verhindern.

Resultate der Analyse reiner Antimonitkrystalle aus Japan.

1. 0,5702 Grm. Substanz, im Sauerstoffstrom oxydirt, gaben = 1,1831 Grm. $BaSO_4$ = 0,1626 Grm. S.

2. Eine von Herrn Hefft nach meiner Methode ausgeführte Analyse. — 0,5721 Grm. Antimonit ergaben 1,1841 Grm. $BaSO_4$ = 0,1627 Grm. S; 0,5715 Grm. Sb_2S_3 = 0,4086 Grm. Sb und 0,0007 Grm. Gangart.

3. Analyse des Antimonits auf nassem Wege (ebenfalls von Herrn Hefft unternommen). — 1,0388 Grm. Substanz lieferten 2,1460 Grm. $BaSO_4$ = 0,2950 Grm. S; 1,0370 Grm. Sb_2S_3 = 0,7414 Grm. Sb und 0,0018 Grm. Gangart.

	1.	2.	3.
Sb	—	71,42	71,37 %
S	28,52	28,44	28,40 „
Gangart	—	0,12	0,17 „
		99,98	99,94 %

Von den Vortheilen der im Vorhergehenden beschriebenen Schwefel-Bestimmung in unorganischen Sulfiden gegenüber den gebräuchlichen Aufschliessungsmethoden auf nassem Wege wird sich wohl jeder Analytiker rasch überzeugen. Meine Methode gewährt nicht nur ein ungemein schnell zum Ziele führendes Arbeiten, sondern auch möglichste Genauigkeit, indem sie die für die Schwefelsäure so nachtheilige Gegenwart von Metallsalzen ausschliesst, welche nicht nur von dem Baryumsulfat in mehr oder weniger grösseren Mengen mitgerissen werden, sondern in der Wärme auch lösend auf den Niederschlag einwirken (wie $FeCl_3$; $CuCl_2$; $ZnCl_2$). Nach meinen Erfahrungen wird bei der Schwefelsäure-Bestimmung ausser dem Eisen auch Mangan und Aluminium, unter Umständen auch Zink, Antimon, Kupfer etc. in bestimmten Quantitäten mitgefällt, Verhältnisse, welche bislang ganz genaue Analysen von eisen-

haltiger Zinkblende, Kupferkies und verwandten Sulfiden sehr in die Länge zogen, wenn nicht geradezu unmöglich machten (vgl. beispielsweise die früheren Kupferkiesanalysen in Rammelsberg's Mineral-Analyse II. Aufl. 1875, S. 70).

Eine weitere Ausdehnung meiner Methode auf Sulfide wie Bleiglanz, Arsenkies, Molybdänsglanz u. s. f. behalte ich mir vor. Auch hoffe ich später das etwas unbequeme Bromwasser zweckmässiger durch eine concentrirtere Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu ersetzen, wenigstens haben einige vorläufige Versuche in dieser Richtung nicht ungünstige Resultate ergeben.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, im April 1890.

Zur Abwehr;

von

F. Stohmann.

Im vorigen Hefte dieser Zeitschrift (Bd. 41, S. 424), sieht sich Herr Ossipoff, der in letzterer Zeit einige Bestimmungen des Wärmewerthes organischer Verbindungen ausgeführt hat, gemüssigt, einzelne der von mir und meinen Mitarbeitern veröffentlichten Zahlen zu bemängeln. Die Differenzen, um welche es sich in dem einen Fall handelt, sind so unbedeutender Art, dass es sich nicht der Mühe lohnen würde, sie in Berücksichtigung zu ziehen. Wenn ich mich trotzdem zu einer Abwehr genöthigt sehe, so erfolgt diese, weil Herr Ossipoff dabei eine Aeusserung gethan hat, welche das ganze Wesen unserer Arbeitsweise berührt und geeignet ist, dieselbe in den Augen Mancher zu discreditiren.

Es kommt zunächst der Wärmewerth der Fumarsäure und der Maleïnsäure in Betracht. Für diese beiden Säuren sind folgende Zahlen gefunden:

	Louguinine: Cal.	Stohmann: Cal.	Ossipoff: Cal.
Fumarsäure	317,6	320,1	317,3
Maleïnsäure	331,1	326,3	325,6

Hinsichtlich der Maleïnsäure giebt Herr Ossipoff unserer Zahl den Vorzug vor der von Louguinine, weil sie mit der seinigen übereinstimmt, glaubt aber, die für Fumarsäure von ihm und von Louguinine gefundene der unsrigen vorziehen zu sollen.

Als Grund der Verwerfung unserer Zahl führt Herr Ossipoff an, ich habe in meiner Abhandlung über die Reinheit der untersuchten Säure nur gesagt: „Sehr reines, von Kahlbaum bezogenes Präparat, von uns aus Wasser umkrystallisirt". In den Worten des Herrn Ossipoff liegt der Vorwurf einer liederlichen Arbeitsweise, den ich auf das Energischste zurückgewiesen haben will, da in meinem Laboratorium die grösste Sorgfalt gerade darauf verwandt wird, nur solche Substanzen der Untersuchung zu unterziehen, deren Reinheit vorher durch sorgfältige Prüfung festgestellt worden ist.

Wenn ich ein Präparat als sehr rein bezeichne, so geschieht dies erst, nachdem ich mich von dessen Reinheit überzeugt habe, und ich kann Hrn. Ossipoff nicht die Berechtigung zugestehen, in meine Angabe auch nur den geringsten Zweifel zu setzen. Da aber ein Zweifel öffentlich ausgesprochen ist, so muss ich die Richtigkeit unserer Zahl vertheidigen, wozu mir doppeltes Material zur Verfügung steht.

Herr Ossipoff hat den Wärmewerth der Fumarsäure nicht direct ermittelt, sondern denselben aus der Verbrennungswärme ihres Methyläthers abgeleitet. Derselbe Aether ist auch von uns verbrannt, doch scheinen die darauf Bezug habenden Angaben[1]), welche im August v. J. gedruckt worden sind, Hrn. Ossipoff, als er im Februar d. J. seinen Aufsatz schrieb, noch nicht bekannt gewesen zu sein. Der Wärmewerth dieses Aethers ist:

nach Ossipoff . . .	661,25 Cal.
nach Stohmann . .	664,7 „

Aus unserer Zahl ergiebt sich, wenn ich auf gleiche Weise rechne wie Ossipoff, der Wärmewerth der Fumarsäure zu

320,7 Cal.

während die directe Bestimmung 320,1 Cal. geliefert hatte.

Hiermit nicht genug. Wir haben nachträglich die Säure aus dem Methyläther abgeschieden, diese, welche noch saures Kaliumsalz enthielt, durch Lösen in Aether von dem Kaliumsalz befreit, aus Wasser krystallisirt und dann mit folgendem Resultate verbrannt:

Wärmewerth der Fumarsäure:

pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	
2762,2 . . .	320,4	
2760,0 . . .	320,2	
Mittel	320,3	für constantes Volum
	319,7	für constanten Druck.

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 350.

Letztere Zahl ist, aus anderswo[1]) erörterten Gründen, zuverlässiger als die aus dem Aether abgeleitete. Da sie aber, innerhalb der Fehlergrenzen, mit der früher ermittelten identisch ist, so ist damit auch der unumstössliche Beweis der Reinheit unseres ersten Präparates erbracht.

Ich bin bisher den Zahlenangaben des Hrn. Ossipoff in gutem Glauben gefolgt. Bei genauerer Durchsicht seiner Originalzahlen zeigt sich jedoch, dass sein Fundamentalwerth an einem Rechenfehler leidet. Aus den zwei Verbrennungen, welche er ausgeführt hat[2]), ergiebt sich für den Fumarsäure-Methyläther eine Verbrennungswärme von 4602,6 cal. pro Grm. Nach Adam Riese ist:

$$4602{,}6 \times 144 = 662774$$

oder 662,8 Cal. und nicht 661,25 Cal. Hiernach wird aber die Verbrennungswärme der Säure, nach Ossipoff's Verfahren gerechnet, 318,8 Cal. In Wirklichkeit handelt es sich daher zwischen uns um eine Differenz von *einer* Calorie. Wenn Herr Ossipoff erst längere Zeit auf unserem gemeinsamen Gebiete gearbeitet haben wird, so wird er sich wohl überlegen, ob es gerechtfertigt ist, so glänzend übereinstimmende Resultate mit abfälligen Bemerkungen zu begleiten. Ich für meinen Theil freue mich, durch die Ossipoff'schen Untersuchungen eine so schöne Bestätigung für die von uns ermittelten Werthe der Fumarsäure und der Maleïnsäure erhalten zu haben.

Der zweite Theil der Auslassungen des Herrn Ossipoff entzieht sich jeder Besprechung. Wenn er für die symmetrische β-Dimethylbernsteinsäure, aus der Verbrennung ihres Aethyläthers, den Werth 650,6 Cal. ableitet, während ihm die Verbrennung der freien Säure Zahlen liefert, die zwischen 672,3 Cal. und 685,6 Cal. liegen, so wäre es angemessen gewesen, die Welt mit einer so unfertigen Arbeit zu verschonen.

Endlich wirft mir Herr Ossipoff irrthümlich vor, ich gebrauche den Ausdruck Wärmecapacität für Verbrennungswärme. In einem an den Herausgeber dieser Zeitschrift gerichteten, mir gütigst mitgetheilten Briefe sagt Hr. Ossipoff, es sei dies ohne Vorsatz geschehen. Damit mag dieser Punkt erledigt sein.

Leipzig, im April 1890.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 354.
Compt. rend. **109**, 311.